

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra výrobních strojů a konstruování

**Využití prvkové analýzy
při hodnocení maziv a paliv**

Use of Elemental Analysis
in the Evaluation of Lubricants and Fuels

Student:

Bc. Jan Krejčíř

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Ladislav Hrabec, Ph.D.

Ostrava 2019

VŠB - Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra výrobních strojů a konstruování

Zadání diplomové práce

Student:

Bc. Jan Krejčíř

Studijní program:

N2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

3909T001 Konstrukční a procesní inženýrství

Specializace:

72 Technická diagnostika, opravy a udržování

Téma:

Využití prvkové analýzy při hodnocení maziv a paliv
Use of Elemental Analysis in the Evaluation of Lubricants and Fuels

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

V rámci diplomové práce zpracujte možnosti aplikace prvkové analýzy s využitím energodisperzního rentgenového fluorescenčního spektrometru a vhodnost využití metody při analýze technického stavu strojních zařízení.

V rámci zadání zpracujte:

1. Analýzu a literární rešerši k problematice užití prvkové analýzy při hodnocení maziv a paliv.
2. Ideově technický návrh řešení dané problematiky.
3. Aplikaci zvolené metody na vybraný sledovaný objekt.
4. Vyhodnocení vhodnosti použití metody pro konkrétní objekt a stanovení obecně platných doporučení.

Podrobnější specifikaci zadání nebo jeho úpravy provede vedoucí práce.

Rozsah práce min. 45 stran textu.

Seznam doporučené odborné literatury:

PEŤKOVÁ, V. a J. STOPKA. *Tribotechnika v teorii a praxi*. Košice : Viena pre TU v Košiciach, Strojnícka fakulta, 2012. 366 s. Edícia vedeckej a odbornej literatúry. ISBN 978-80-8126-057-5.

HELEBRANT, F., ZIEGLER, J. a D. MARASOVÁ. *Technická diagnostika a spolehlivost I - Tribodiagnostika*. 1. vydání, Ostrava : VŠB-TU Ostrava, 2001, 158 s. ISBN 80-7078-883-6.

SZCZEREK, M. a M. WISNIEWSKI. *Tribologie, Tribotechnika*. Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji Radom, 2000. 727 s. ISBN 83-7204-199-7.

KOPÁČEK, J. *Technická diagnostika hydraulických mechanismů*. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1990. 159 s. ISBN 80-03-00308-3.

JANDERA, P. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů. Díl B, Molekulová spektroskopie v organické analýze*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2006. 288 s. ISBN 80-7194-906-X.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Ladislav Hrabec, Ph.D.**

Datum zadání: 21.12.2018

Datum odevzdání: 20.05.2019

doc. Dr. Ing. Ladislav Kovář
vedoucí katedry

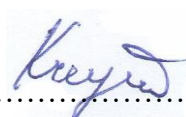


prof. Ing. Ivo Hlavatý, Ph.D.
děkan fakulty

Místopřísežné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 20. 5 2019


.....

podpis studenta

Prohlašuji, že

- jsem byl seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou (bakalářskou) práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé kvalifikační práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě: 20. 5. 2019


.....
Jan Krejčíř

Jan Krejčíř

Libina 571

788 05 Libina

ANOTACE DIPLOMOVÉ PRÁCE

KREJČÍŘ, J. Využití prvkové analýzy při hodnocení maziv a paliv: diplomová práce. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra výrobních strojů a konstruování, 2019, 62 s., vedoucí diplomové práce: Ing. Ladislav Hrabec, PhD.

Diplomová práce se zabývá využitím prvkové analýzy při hodnocení maziv a paliv pomocí energodisperzního rentgenového spektrometru. V první části pojednává o rentgenovém záření a atomové spektrometrii. Ve druhé části se věnuje aplikaci prvkové analýzy v praxi. Vytvořením kalibračních závislostí prvků, které jsou nezbytné pro kalibraci spektrometru a praktické ověření na vzorcích nafty.

ANNOTATION OF THESIS

KREJČÍŘ, J. Use of Elemental Analysis in the Evaluation of Lubricants and Fuels: thesis. Ostrava: VSB – Technical University of Ostrava, Faculty of Engineering, Department of Production Machines and Design, 2019 62 p., leading thesis: Ing. Ladislav Hrabec, PhD.

The thesis deals with the use of elemental analysis in the evaluation of lubricants and fuels using the energy dispersive X-ray spectrometer. The first part deals with X-rays and atomic spectrometry. The second part deals with the application of elemental analysis in practice, namely the determination of the amount of S in diesel fuel. Furthermore, it deals with the creation of the calibration dependencies of the elements necessary for the calibration of the spectrometer.

Seznam použitých zkratk a veličin

AAS	Atomic absorption spektrometry (atomová absorpční spektrometrie)
AES	Atomic emission spektrometry (atomová emisní spektrometrie)
ČSN	Česká státní norma
ED-XRF	Energy Disperze X-ray fluorescence (energodisperzní rentgenová fluorescence)
EMA	Electron Microprobe Analysis (elektronová mikroanalýza)
EN	Evropská norma
F AAS	Flame AAS (plamenová absorpční spektrometrie)
F AES	Flame AES (plamenová emisní spektrometrie)
GF AAS	Graphit furnace AAS (elektrotermická absorpční spektrometrie)
HG AAS	Hybrid generation AAS (hybridová technika absorpční atomové spektrometrie)
ICP-AES	Inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry (atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)
ICP-MS	Inductively coupled plasma – mass spectrometry (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)
ICP-OES	Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)
PIXE	Particle Induced X-ray Emission (částicemi indukované záření)
PPM	Parts per milion (částic na jeden milion)
SR-XRF	Synchrotron Radiation X-ray fluorescence (rentgenová fluorescence synchrotronového záření)
UPS	Uninterruptible Power Supply/Source (zdroj nepřerušovaného napájení)

WD-XRF	Wave Disperze X-ray fluorescence (vlnově disperzní rentgenová spektrometrie)
XANES	X-ray absorption near edge structure
XRD	X-ray diffraction (rentgenová difrakce)
XRF	X-ray fluorescence (rentgenová fluorescence)
XRFA	X-ray fluorescence analysis (rentgenová fluorescenční analýza)
XRR	X-ray reflectometry (rentgenová reflektometrie)
keV	kiloelektronvolt (jednotka energie)
kW	kilowatt (jednotka síly)
m	metr (jednotka délky)
nm	nanometr (jednotka délky)
W	watt (jednotka síly)

Seznam obrázků

Obr. 1: <i>Oblasti elektromagnetického spektra [4]</i>	16
Obr. 2: <i>Rentgenky (zdroje rentgenového záření) [4]</i>	17
Obr. 3: <i>Schéma rentgenky [4]</i>	17
Obr. 4: <i>Rentgenka s transparentním koncovým okénkem [4]</i>	18
Obr. 5: <i>Rentgenka s reflexním postranním okénkem [4]</i>	19
Obr. 6: <i>Princip vzniku rentgenového záření [4]</i>	19
Obr. 7: <i>Vznik čar série K, L a M</i>	20
Obr. 8: <i>Využití rentgenového záření v defektoskopii [4]</i>	22
Obr. 9: <i>Schéma AA spektrometru [8]</i>	25
Obr. 10: <i>Zmlžovač a mlžná komora [8]</i>	26
Obr. 11: <i>Schéma hybridního generátoru [8]</i>	27
Obr. 12: <i>Schéma F AES [8]</i>	28
Obr. 13: <i>Schéma WD-XRF spektrometru</i>	31
Obr. 14: <i>Schéma ED-XRF spektrometru</i>	32
Obr. 15: <i>Schéma elektronové mikrosondy [8]</i>	33
Obr. 16: <i>ED XRF spektrometr 1</i>	36
Obr. 17: <i>ED XRF spektrometr 2</i>	36
Obr. 18: <i>Revolverový výměník s osmi pozicemi</i>	37
Obr. 19: <i>Tlaková nádoba s He</i>	37
Obr. 20: <i>Spektrum prvků, které jsou schopny detekovat primární targety</i>	38
Obr. 21: <i>Spektrum prvků, které jsou schopny detekovat primární i sekundární targety</i>	38
Obr. 22: <i>Systémové prostředí sw X-LAB</i>	39
Obr. 23: <i>Kyveta (vzorkovnice) - složená</i>	40
Obr. 24: <i>Kyveta (vzorkovnice) - nesložená</i>	40
Obr. 25: <i>Polypropylenová fólie</i>	41
Obr. 26: <i>Lahvičky s roztoky standardů s čísly</i>	41
Obr. 27: <i>Roztok standardu Al v kyvetě</i>	42
Obr. 28: <i>Roztok standardu Si v kyvetě</i>	43
Obr. 29: <i>Roztok standardu Cr v kyvetě</i>	45
Obr. 30: <i>Roztok standardu Fe v kyvetě</i>	46
Obr. 31: <i>Roztok standardu Cu v kyvetě</i>	47
Obr. 32: <i>Roztok standardu Zn v kyvetě</i>	49

Seznam tabulek

Tab. 1: <i>Koncentrace Al</i>	42
Tab. 2: <i>Koncentrace Si</i>	44
Tab. 3: <i>Koncentrace Cr</i>	45
Tab. 4: <i>Koncentrace Fe</i>	46
Tab. 5: <i>Koncentrace Cu</i>	48
Tab. 6: <i>Koncentrace Zn</i>	49
Tab. 7: <i>Koncentrace S</i>	51
Tab. 8: <i>Hodnoty spolehlivosti R pro kalibrace prvků Al, Si, Cr, Fe, Cu a Zn</i>	57
Tab. 9: <i>Hodnoty spolehlivosti R pro kalibrace S</i>	57
Tab. 10: <i>Hodnota obsahu S v motorové naftě</i>	59

Seznam grafů

Graf 1: Kalibrační závislost Al.....	43
Graf 2: Kalibrační závislost Si	44
Graf 3: Kalibrační závislost Cr.....	45
Graf 4: Kalibrační závislost Fe	47
Graf 5: Kalibrační závislost Cu	48
Graf 6: Kalibrační závislost Zn	50
Graf 7: Kalibrační závislost S standardů č. 1 – 12 metodou TQ Liquids	52
Graf 8: Kalibrační závislost S standardů č. 1 – 12 metodou Cl-Low S	52
Graf 9: Kalibrační závislost S standardů č. 1 – 12 metodou TQ Liquids a Cl-Low	53
Graf 10: Kalibrační závislost S standardů č. 1 - 16 metodou TQ Liquids	54
Graf 11: Kalibrační závislost S standardů č. 13 - 16 metodou TQ Liquids	54
Graf 12: Kalibrační závislost S standardů č. 1 - 16 metodou TQ Liquids a Cl-Low	55
Graf 13: Kalibrační závislost S standardů č. 17 - 19 metodou TQ Liquids	55
Graf 14: Kalibrační závislost S standardů č. 1 - 19 metodou TQ Liquids a Cl-Low	56

Obsah

Seznam použitých zkratk a veličin	7
Seznam obrázků	9
Seznam tabulek	10
Seznam grafů	11
Úvod.....	14
1 Rentgenové záření	15
1.1 Vznik rentgenového záření.....	15
1.2 Vznik gama záření.....	16
1.3 Zdroje rentgenového záření.....	16
1.3.1 Rozdělení rentgenek	18
1.4 Princip rentgenové analýzy	19
1.5 Charakteristické série K, L a M.....	20
1.6 Měření rentgenového záření.....	21
1.7 Využití rentgenového záření	22
2 Atomová spektrometrie	24
2.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS).....	24
2.2 Atomová emisní spektrometrie (AES)	27
2.3 Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF).....	29
2.3.1 Druhy XRF spektrometrů	30
2.3.2 Použití XRF analýzy v praxi.....	32
2.4 Elektronová mikroanalýzy (EMA).....	33
2.4.1 Analytické informace získané elektronovou mikrosondou	33
2.4.2 Požadavky na vzorek pro EMA.....	33
2.5 Metoda PIXE	34
3 Experimentální část DP	35
3.1 Přístroj pro XRF analýzu.....	35
4 Provedení experimentálních prací.....	40

4.1 Příprava vzorků (standardů)	40
4.2 Vytvoření kalibračních standardů	41
4.2.1 Kalibrace „Al“	42
4.2.2 Kalibrace „Si“	43
4.2.3 Kalibrace „Cr“	44
4.2.4 Kalibrace „Fe“	46
4.2.5 Kalibrace „Cu“	47
4.2.6 Kalibrace „Zn“	48
4.2.7 Kalibrace „S“	50
4.2.8 Zhodnocení a porovnání výsledků kalibrací	56
4.3 Stanovení obsahu „S“ v motorové naftě	58
4.3.1 Měření obsahu „S“ pomocí prvkové analýzy	58
4.3.2 Zhodnocení výsledků měření obsahu „S“ v motorové naftě	59
Závěr	60
Seznam použité literatury	61

Úvod

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF) je nedestruktivní metoda sloužící k určení chemického složení zkoumaného materiálu. Uplatňuje se při zkoumání vzorků jak pevných, tak kapalných látek. Princip metody spočívá v interakci rentgenového záření s látkovým prostředím. Jedna z možností je Comptonův rozptyl, kdy foton záření ztratí pouze část svojí energie. Další možností interakce je fotoefekt, při kterém je foton pohlcený atomem, přičemž celá energie záření je přenesená na jeden elektron z vnitřních vrstev atomového obalu.

Metoda rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF) je využívána hlavně pro zjištění chemického složení látek nedestruktivním způsobem. Pro její rychlost a efektivnost je to nejvýhodnější metoda analýzy chemického složení. Rentgenová fluorescenční analýza se dá dělat nejen použitím excitujícího elektromagnetického záření (rentgenové, gama), ale i jinými zdroji, jako jsou například alfa částice, svazek protonů anebo vysokoenergetické elektrony. Někdy však nastane jev, u kterého atom při přechodu do základního stavu místo emitování rentgenového záření přenesou celou svoji přebytečnou energii do jednoho z vnějších elektronů, to má za následek emisi tohoto elektronu z atomového obalu.

Hlavním cílem této diplomové práce je vytvoření kalibračních závislostí ze standardů (etalonů) roztoků prvků za použití energodisperzního rentgenového fluorescenčního spektrometru (ED-XRF). Kalibrační závislosti slouží právě ke zkalibrování tohoto spektrometru, který potom pomocí nich dokáže přesněji analyzovat prvky v různých koncentracích v materiálech.

Dalším cílem je kvantitativní stanovení S (síry) v motorové naftě za pomoci ED-XRF spektrometru SPECTRO XEPOS, který je zkalibrován vytvořenými kalibračními závislostmi z předchozí části DP. Jedná se celkem o pět vzorků motorové nafty z běžných řetězců čerpacích stanic.

Veškeré práce v experimentální části DP se provádí v laboratoři technické diagnostiky na půdě VŠB-Technické university Ostrava.

1 Rentgenové záření

Rentgenové záření je neviditelné krátkovlnné elektromagnetické vlnění, jehož vlnová délka se pohybuje v rozsahu od 10^{-8} do 10^{-11} m (0,01 až 10 nm). Vzniká přeměnou rychle se pohybujících elektronů, které se při dopadu na povrch kovu mění na energii elektromagnetického záření. Rentgenové záření objevil W. C. Röntgen roku 1895 a v roce 1901 obdržel za svůj objev Nobelovu cenu. Ve svých pokusech s katodovými paprsky zjistil, že ve výbojové trubici, která byla obalena černým papírem, světélkuje při elektrickém výboji stínítko. Tímto zjištěním tak náhodou došlo k objevení dosud neznámých druhů paprsků, které nazval *paprsky X*.

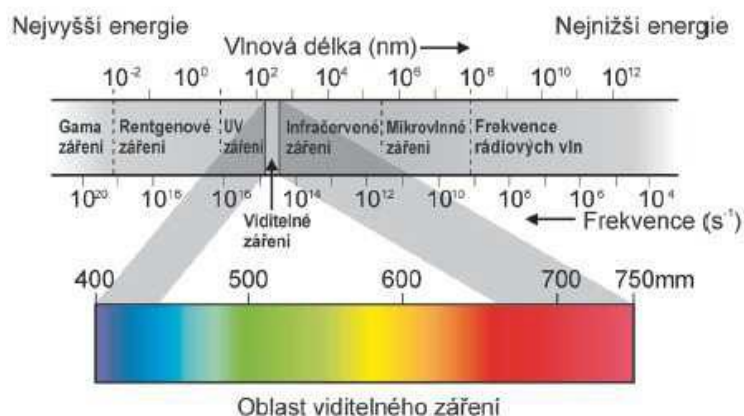
Přirozenými zdroji rentgenového záření jsou hvězdy (včetně Slunce), zbytky supernov a hlavně dvojhvězdné systémy s kompaktní složkou (neutronovou hvězdou, bílým trpaslíkem, černou dírou) [1].

Objev difrakce rentgenových paprsků na krystalové mřížce, k němuž došlo počátkem roku 1912, se svým významem řadí mezi největší úspěchy přírodních věd minulého století, na kterém se podíleli teoretici Laue a Ewald. Tehdy zvažovali hypotézu, že jsou-li krystaly vytvořeny z množství stejných těsně se dotýkajících rovnoběžnostěn obsazených atomy, potom by se měly chovat jako difrakční mřížka [2].

1.1 Vznik rentgenového záření

Vznik rentgenového záření lze vysvětlit jako srážku atomů, při které dojde ke vzájemnému proniknutí jejich elektronových slupek a k vytvoření jakéhosi útvaru, přičemž se ve vnitřní slupce některého z atomů může vytvořit vakance. Při zaplnění této vakance dojde k vyzáření charakteristického rentgenového záření [3].

Při vyšších potenciálech se experimentálně naměřené hodnoty λ_{\min} posouvají k vyšším vlnovým délkám, jak bychom předpokládali z Comptonova rozptylu. Maximální hodnota rozdělení intenzity dosahuje maxima při vlnových délkách kolem 1,5x až 2x násobné hodnoty λ_{\min} . Se zvyšujícím se urychlujícím potenciálem se maximum intenzity posouvá ke kratším vlnovým délkám [2].



Obr. 1: Oblasti elektromagnetického spektra [4]

1.2 Vznik gama záření

Zdroje excitujícího záření pro rentgenovou fluorescenční analýzu mohou být elektronické, napájené elektrinou (například rentgenové trubice) a izotopické, které emitují záření přirozeným radioaktivním rozpadem (radionuklidy).

Při izotopových zdrojích záření pro účely fotoelektrické excitace atomů platí stejné požadavky jako při rentgenovém záření. Na rozdíl od rentgenové trubice, kde vzniká brzdné záření, spočívá princip vzniku potřebného záření v radionuklidech v rozpadu nestabilních jader. Jádra se rozpadají α a β proměnami, přičemž většinou po emisi těchto částic dceřiná jádra zůstanou v buzeném stavu. Každé jádro má mnoho energetických hladin, na nichž se mohou nacházet nukleony. Po emisi částice (rozpadu) se dceřiné jádro bude nacházet s určitou pravděpodobností v některém z nabuzených stavů. Jádro se pak deexcituje emisí jednoho nebo více gama kvant, a tím se dostane do základního stavu. Pro rentgenovou fluorescenční analýzu hledáme jádra, která s vysokou pravděpodobností emitují gama kvanta s energiemi řádově desítky keV. Nabitě β částice emitované při β přeměně jader mohou být stejně jako elektrony bržděné v látce za produkce spojitého spektra brzdného záření stejně jako v rentgenových trubicích. Gama záření z jader má čárová spektra, protože energie gama kvanta je dána rozdílem energií hladin, z nichž deexcitovalo [2].

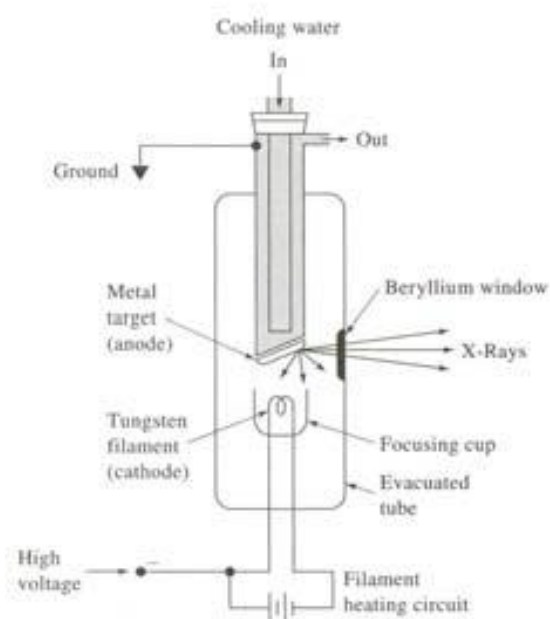
1.3 Zdroje rentgenového záření

V oblasti rentgenové analýzy se jako zdroje záření používají zejména rentgenové lampy, tzv. rentgenky (**Obr. 2**).



Obr. 2: Rentgenky (zdroje rentgenového záření) [4]

Rentgenka je v podstatě skleněná trubice s katodou a anodou, ve které je vakuum. Žhavicí wolframová trubice vysílá proud elektronů. Tato je připojena k zápornému pólu. Elektrony, které vysokou rychlostí na anodu, jsou urychlovány vysokým napětím. Jakmile elektrony dopadnou na anodu, tak se jejich kinetická energie přemění na teplo (více než 99 %) a jenom nepatrná část se přemění na rentgenové záření. Právě kvůli této přeměně elektronů na teplo se musí anoda intenzivně chladit, a to vodou nebo plynem. [4] Schéma s popisky je na **Obr. 3**.



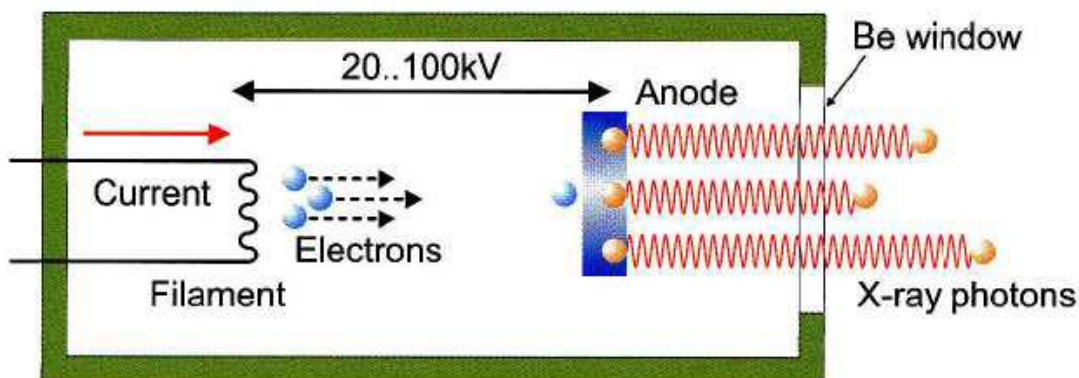
Obr. 3: Schéma rentgenky [4]

Množství rentgenového záření (intenzita) závisí na počtu elektronů, které dopadají na anodu. Intenzitu lze regulovat změnou proudu, kterým se žhaví vlákno katody. [4]

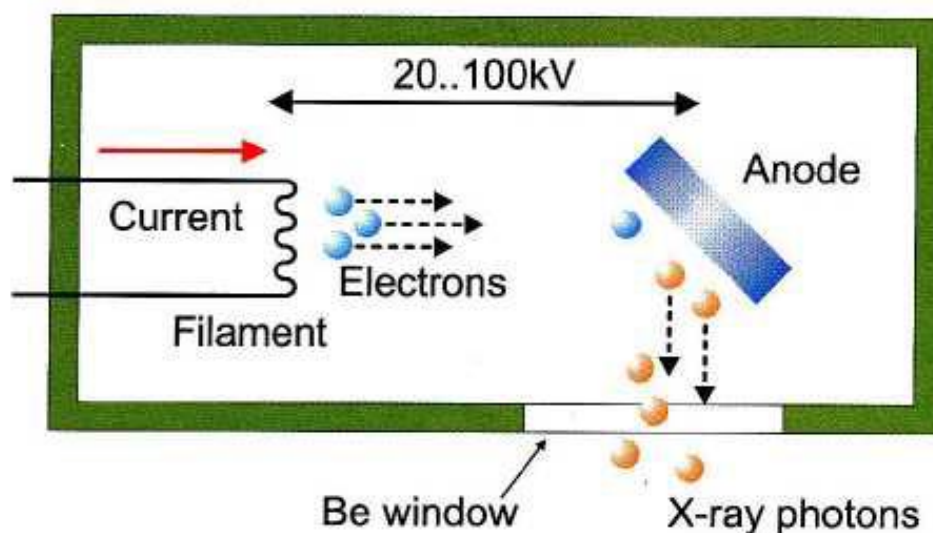
Změnou velikosti napětí mezi katodou a anodou se reguluje pronikavost záření. Potom platí, že čím větší je proud, tím je záření pronikavější. Napětí, které je málo pronikavé, se nazývá měkké a velmi pronikavému napětí říkáme tvrdé. [4]

1.3.1 Rozdělení rentgenek

- Podle výkonu:
 - Nízkovýkonné (1 až 200 W)
 - Výkonné (1 až 3 kW)
 - Vysokovýkonné pulzní (50 až 100 kW)
- Podle toho, jestli mají:
 - Uzemněnou anodu
 - Uzemněnou katodu
- Podle toho, zda záření prochází anodou nebo je jí odraženo:
 - Transparentní (**Obr. 4**)
 - Reflexní (**Obr. 5**)
- Podle umístění výstupního okénka
 - Rentgenky s koncovým okénkem (**Obr. 4**)
 - Rentgenky s postranním okénkem (**Obr. 5**)



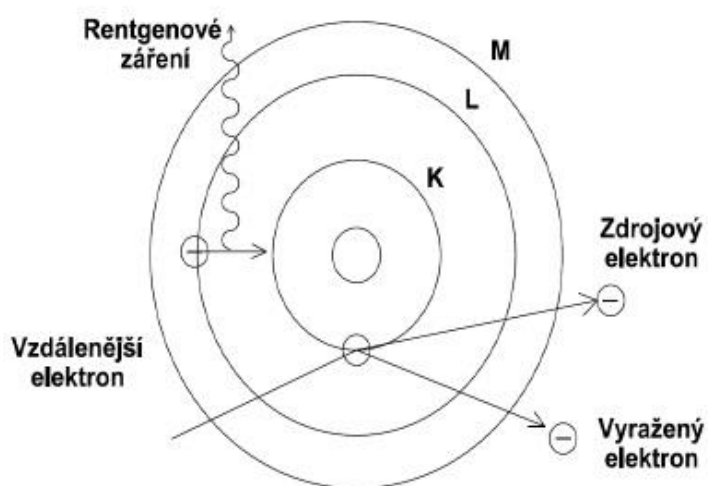
Obr. 4: Rentgenka s transparentním koncovým okénkem [4]



Obr. 5: Rentgenka s reflexním postranním okénkem [4]

1.4 Princip rentgenové analýzy

Absorpce rentgenového záření je závislá na atomovém čísle absorbujících atomů a na vlnové délce absorbovaného záření. [5] Při absorbování spojitého polychromatického záření dostaneme tzv. absorpční hrany. V těchto se absorpce skokem mění. Vlnová délka těchto hran je vždy kratší než vlnová délka čar, které mají nejkratší vlnovou délku v sérii. Rentgenové záření může být kromě elektronů buzeno i *kvanty rentgenového záření*.

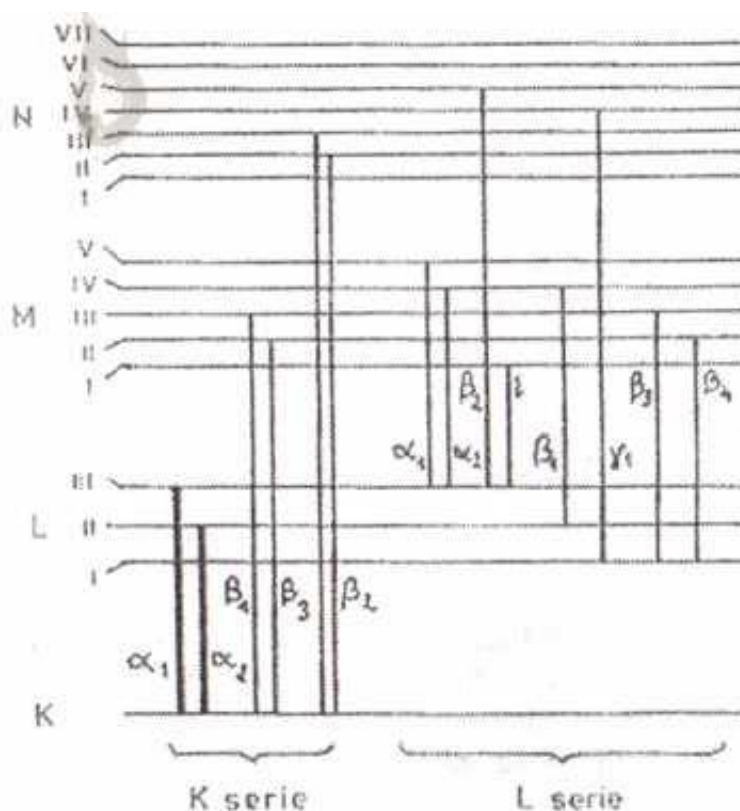


Obr. 6: Princip vzniku rentgenového záření [4]

Jestliže má budící neboli *primární* rentgenové záření vyvolat ve vzorku, na který dopadá, rentgenové záření určité série, musí být vlnová délka budícího (primárního) záření kratší, než je absorpční hrana požadované série (vznikají série K a L čáry, viz. **Obr. 7**).

Takto vzbuzené záření se nazývá *sekundární (fluorescenční)*. Primární rentgenové záření, které vzniká dopadem elektronů, je mimo charakteristické záření doprovázeno vždy ještě *spojitým zářením*, tzv. *pozadím*. Intenzita a poloha maxima intenzity spojitého záření je dána kinetickou energií budících elektronů. Při vzniku rentgenového záření se dopadem elektronů většina jejich energie změní na teplo a jen cca 2 % energie se přemění v rentgenové záření. Po rozkladu na spektrum může potom charakteristické záření sloužit ke klasické kvalitativní a kvantitativní *rentgenové spektrální emisní analýze*. Jakmile rentgenový paprsek projde hmotou pokračuje stejným směrem, ale se sníženým počtem fotonů z důvodu zeslabení rentgenového paprsku absorpcí. Tento jev je základem *rentgenové absorpční analýzy* [6]. Zdroje rentgenového záření se nadále vyvíjejí a dochází ke zlepšování jejich parametrů.

1.5 Charakteristické série K, L a M



Obr. 7: Vznik čar série K, L a M

- Série K
 - Linii série K získáme, když se elektron uvolní z této série a jeho místo zabere elektron vyšší úrovně, např. L nebo M
 - Elektron se může přesunout z jakékoliv vyšší úrovně, protože platí pravidla výběru (např. přechod z L_1 , M_1 nebo N_1 série na díru K série není povolen) [7]
- Série L
 - Podmínkou pro vytvoření linií řady L je existence děr (neobsazených kvantových stavů) na úrovních L_1 , L_2 a L_3 . Řada L je zvláště bohatá na těžší prvky a pro významné koncentrace těchto prvků ve vzorku je potřeba se podívat do tabulek, zjistit polohu a intenzitu čáry, která by se mohla shodovat s čarou jiného analyzovaného prvku reprezentovaného ve vzorku
- Série M
 - Vše, co platí pro sérii L, platí také pro sérii M. obecně platí, že rozlišení čar se zvyšuje se zvyšujícím atomovým číslem Z. [2].

1.6 Měření rentgenového záření

Rentgenové záření, respektive jeho absorpce, se měří rentgenovými spektrometry. Tyto spektrometry používají jako zdroje záření rentgenové lampy s různými antikatodami. Dále jsou zde filtry z destiček, které jsou tvořeny z různých kovů a jejich oxidů. Tyto filtry představují zdroj monochromatického záření a samotné monochromátory pro výsledné rentgenové záření. Záření se rozkládá na krystaly a mřížky těchto krystalů působí jako optické mřížky v oblasti viditelného spektra. [5]

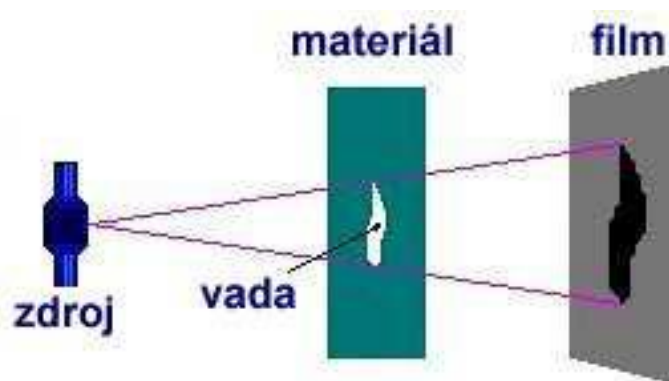
Měření absorpce rentgenových paprsků bylo aplikováno především při stanovení těžkých prvků (od Na výše), a to v látkách s nižším atomovým číslem (např.: Pb a S v palivech, S v petroleji, U ve vodě apod.) [6]

Nejširšího využití rentgenového záření se používá v analýze pevných látek, a to jak anorganického, tak i organického původu. Rentgenová analýza se zabývá veškerými problémy chemie a chemické technologie, která má souvislost s pevnou fází, reakcemi v pevné fázi a heterogenními systémy. Zvláštní oblastí rentgenové analýzy je řešení molekulové a krystalové struktury organických látek z monokrystalů či polykrystalických materiálů či vysokoteplotní studium materiálů v rozsahu teplot od 20° - 1400° C [8].

1.7 Využití rentgenového záření

Objev rentgenového záření poskytl využití zejména v moderním lékařství, kde se využívá k diagnostickým účelům, ale také k léčení zhoubných nádorů. [4]

Rentgenové záření našlo uplatnění i při kontrole materiálů, tzv. defektoskopie. Defektoskopie je obor, ve kterém se hledají skryté vnitřní vady. Každá vnitřní vada zeslabuje nebo mění strukturu prozařovaného (zkoumaného) materiálu (viz. **Obr. 8**). V takových místech se mění intenzita záření, jenž místem prochází. [4]



Obr. 8: Využití rentgenového záření v defektoskopii [4]

K rentgenové analýze se využívá několik druhů nejrůznějších rentgenových spektrometrií. Mezi tyto patří například XRF (rentgenová fluorescenční spektrometrie), radionuklidová XRF, XRD (rentgenová difrakční analýza), μ – XRF, SR – XRF, XRR, XSW, PIXE, XANES aj., nejrůzněji kombinované s ostatními analytickými metodami. V této práci se zaměříme zejména na XRF analýzu. [5]

XRF spektrometrie je jednou z nejuniverzálnějších metod pro anorganickou analýzu. Její použití lze uplatnit pro analýzu téměř všech prvků v kapalných i pevných vzorcích. Metoda XRF analýzy umožňuje analyzovat současně prvky od nejnižších koncentrací až po ty nejvyšší. Velkou výhodou XRF analýzy je nedestruktivita a jednoduchá příprava vzorků (vzorek nemusí být v kapalném stavu). Nevýhodou představují silná mezivprvková ovlivnění vyžadující použití matričních standardů pro kalibraci a vysoké pořizovací náklady na provoz spektrometrů.

Obory, které využívali tuto metodu prvkové analýzy v minulosti byly hlavně hutnictví (analýza surovin, výrobků a odpadů hutní výroby), chemický průmysl (analýza síry a stopových prvků ve smolách a bitumenech), životní prostředí (analýza stopových

prvků v listí, jehličí, trávě a ostatní vegetaci s přihlédnutím na vliv kyselého deště), kriminalistika (analýza kapalných vzorků; analýza pevných vzorků – prášky, úlomky, částice a další, stanovení obsahu stopových prvků v lidských vlasech). Za posledních dvacet let, kdy došlo k obrovskému pokroku v oblasti výpočetní techniky, se využití XRF analýzy začalo uplatňovat ve stále větší míře. Postupné snižování cen umožnilo větší dostupnost analýzy pro širší okruh uživatelů. [9].

Existují ještě další formy rentgenové spektrometrie. Jednou z nich je radionuklidová rentgenová spektrometrie (XRFA), ve které se využívá jednoduchého radionuklidu jako zdroje záření. Tato metoda se využívá např. pro analýzu vzorků aerosolů, kapalin, půd apod. v oblasti životního prostředí nebo ke zkoumání biologických materiálů (krve, moči, vlasů, kostí apod.). Své uplatnění najde i v oborech jakými jsou např. hornictví, stavebnictví, metalurgie, farmacie, chemie aj. [10].

2 Atomová spektrometrie

Atomová spektrometrie je analytická metoda, kterou zjišťujeme kvalitativní či kvantitativní složení zkoumaného vzorku rozбором jeho atomového spektra. Rozlišujeme dva základní druhy spektrometrie, a sice emisní a absorpční (fluorescenční). Princip atomové spektrometrie spočívá v dodání energie (tepelnou, elektromagnetickou, chemickou či elektrickou formou) do atomu, která se různými atomickými procesy konvertuje na světelnou energii. [11]

Velkou předností všech metod emisní spektrometrie je, že jedno měření určí jak kvantitativní, tak i kvalitativní analýzu vzorku. Avšak oproti metodám absorpčním je zde nižší selektivita a složitější a dražší přístroje.

Atomová spektrometrie specifikuje velikost otěrových částic řádově v desetinách až desítkách mikrometrů. [11]

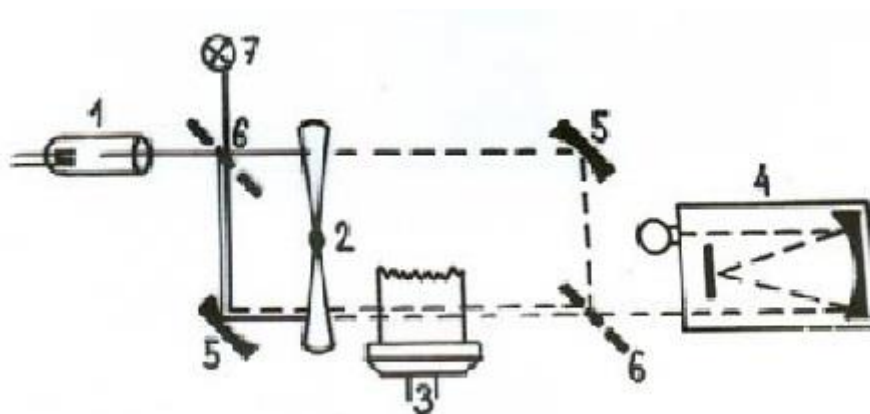
2.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Princip této metody vychází z Kirchhofova zákona, který praví, že každý prvek je schopen absorbovat světlo stejné vlnové délky které emituje. V podstatě se tedy v AAS měří zeslabení paprsku při průchodu analytickým prostředím. [12]

Atomovou absorpční spektrometrií lze stanovit téměř všechny kovy, metaloidy a několik nekovů (např. B, Si, P). Vzorky pro AAS mohou být v podobě roztoků ve zředěných minerálních kyselinách, zředěných biologických materiálech (plazma, krev, moč) nebo tuhých práškových vzorků. [8]

Popis schématu atomového absorpčního spektrometru (**Obr. 9**):

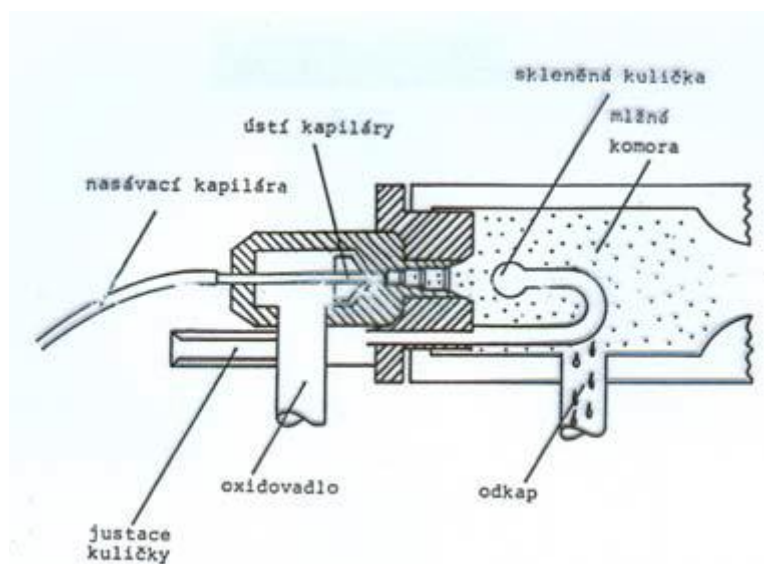
1. Výbojka s dutou katodou
2. Modulátor paprsku
3. Absorpční zóna (plamen nebo elektrotermický atomizátor)
4. Monochromátor a detektor
5. Dutá zrcadla
6. Polopropustná lampa
7. Deuteriová lampa



Obr. 9: Schéma AA spektrometru [8]

Při atomové absorpci dochází k absorpci volných atomů prvku na vlnové délce, která je pro tento prvek charakteristická. Pro možnost sledování atomového spektra musíme měřený prvek převést do plynného stavu. [11] K tomuto stavu, tzv. atomizaci, se převážně používají dva postupy, podle kterých se AAS dělí na:

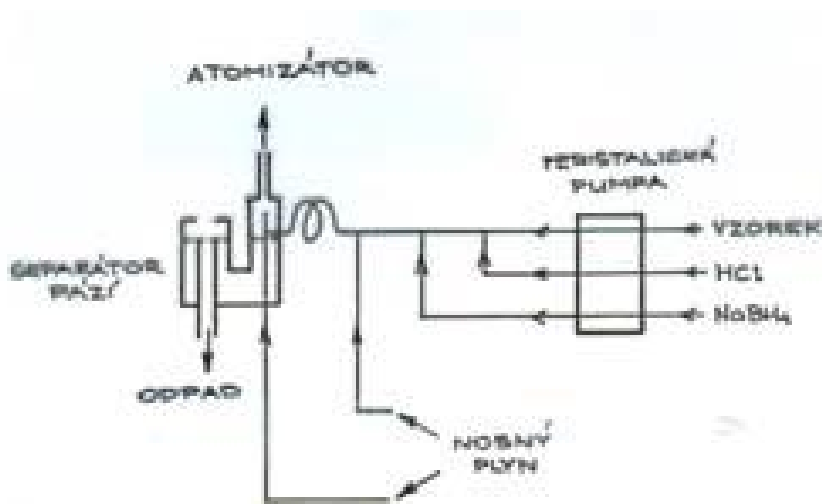
- *Plamenová AAS (F AAS)*
 - Kapalný vzorek se nasává do zmlžovače (**Obr. 10**) a vzniklý aerosol se přivádí do plamene (acetylen – vzduch, acetylen – oxid dusný), kde dochází k vypaření a atomizaci analytu [11]
 - VÝHODY F AAS (oproti GF AAS):
 - rychlá analýza (10-15 s / vzorek a prvek)
 - dobrá opakovatelnost měření
 - snadná automatizace měření
 - levné přístroje
 - nízké provozní náklady [8]



Obr. 10: Zmlžovač a mlžná komora [8]

- *Elektrotermická AAS (GF AAS)*
 - Do atomizátoru (nejčastěji grafitová trubice) se nastříkuje malý objem vzorku, kde se termicky zpracuje a atomizuje
 - Během atomizace se zaznamenává celková absorpce a signál pozadí [11]
 - NEVÝHODY GF AAS (oproti F AAS):
 - Četné rušivé vlivy
 - Analýza je pomalá
 - Relativně drahé zařízení [8]
- *Hybridní techniky AAS (HG AAS)*
 - Používá se pro kovy a polokovy, které s vodíkem tvoří plynné hybridy (As, Se, Sb, Te, Bi, Ge, Sn, Pb)
 - Ze sloučeniny prvku se vyredukuje plynný hybrid v reakci s NaBH_4 v kyselém prostředí (obvykle HCl)
 - Reakce probíhá v tzv. hybridním generátoru (**Obr. 11**); analyt se oddělí ze vzorku do plynné fáze a přivádí se do atomizátoru (vyhřívaná křemenná T-trubice, kterou prochází měrný paprsek)
 - Převodem analytu do plynné fáze se zvýší citlivost a odstraní se některé rušné vlivy matrice [8]

- VÝHODY HG AAS:
 - Nízké detekční limity
 - Rychlé měření
 - Většina rušivých vlivů je odstraněna do plynné fáze separací analytu [8]
- NEVÝHODY HG AAS:
 - Vyžaduje vhodnou chemickou formu analytu
 - Vyvolávání interference vysokými koncentracemi kovů Cu, Ni
 - Velký nadbytek jednoho prvku vůči druhému působí rušivě [8]



Obr. 11: Schéma hybridního generátoru [8]

2.2 Atomová emisní spektrometrie (AES)

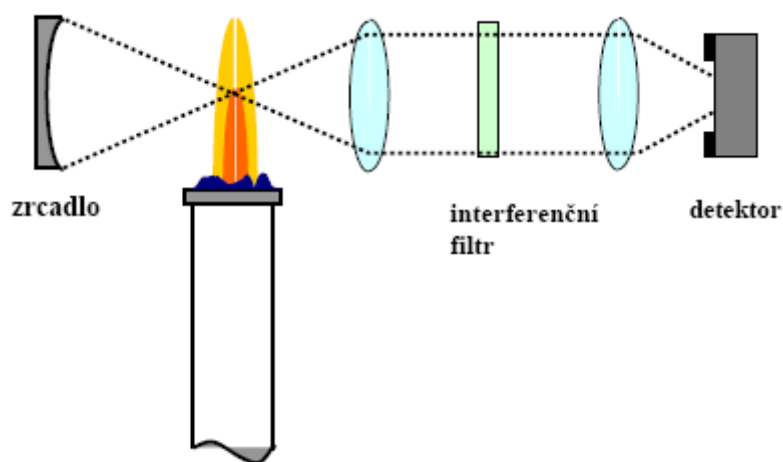
Tato metoda atomové spektrometrie zkoumá záření atomů a molekul, které jsou vzbuzené (excitované) dodáním energie (teplo plamene, elektrický oblouk apod.). Cílem emisní spektrální analýzy je určit kvantitativní a kvalitativní složení vzorku z jeho spektra. Spektrum vzorku je uspořádaný soubor frekvencí (vlnových délek) záření, jenž vysílá vzorek v konkrétním zdroji. Počet a hodnota charakteristických frekvencí udávají kvalitativní složení vzorku. Kvantitativní složení vzorku udává poměrné rozdělení intenzity záření na tyto frekvence. [12]

Přístroje pro analýzu vzorku pomocí atomové emisní spektrometrie se skládají ze zdroje, spektrálního přístroje na oddělení jednotlivých frekvencí, soustavy čoček, která

zprostředkovává vedení záření a detektoru, s nímž měříme tok záření na jednotlivých frekvencích. [13]

Ve spektrální analýze používáme dva zdroje záření. Jedním je bezprostřední zdroj záření, který převádí vzorek do plynného stavu a budí jeho složky a druhým je zdroj budící energie (plamen, jiskrový výboj, obloukový výboj, plazmový výboj). Zdroje rozdělujeme podle přiváděné energie na elektrické a plamenové. U moderních přístrojů pro AES se používají elektrické zdroje a podle jejich provedení rozdělujeme metody emisní spektrometrie na:

- *Plamenová AES (F AES)*
 - Do hořáku (jednoduchá vertikální trubice) se přivádí aerosol vzoru
 - Použití: především ke stanovení alkalických kovů a kovů alkalických zemin
 - Pro většinu kovů nelze použít
 - Zajímavost: každý AA spektrometr může měřit i emisním módu [11]



Obr. 12: Schéma F AES [8]

- *AES s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES, ICP-OES)*
 - Budící zdroj: indukčně vázané (argonové) plazma
 - Umožňuje multielementární analýzu (všechny kovy)
 - Nižší detekční limity než v plamenové AAS
 - Vyžaduje velmi kvalitní spektrometr s vysokým rozlišením
 - Vysoké provozní náklady [8]

- *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)*
 - Mimořádně citlivá metoda prvkové (nuklidové) analýzy
 - Umožňuje stanovení všech kovů
 - Nejpoužívanější metoda hmotnostní spektrometrie [8]

2.3 Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

Rentgenová fluorescenční spektrometrie je nedestruktivní analytická metoda, pomocí které identifikujeme prvek měřením jeho charakteristické vlnové délky nebo energie rentgenového záření. Metoda XRF umožňuje kvantifikaci daného prvku nejprve měřením intenzity emitovaných charakteristických čar a poté spojením této intenzity s elementární koncentrací. [14]

Princip metody XRF spočívá v emisi vysokoenergetického primárního fotonu rentgenového záření ze zdroje (rentgenky nebo radioizotopového zdroje) a jeho nárazu do vzorku měřeného prvku. Energie fotonu je dostatečná k tomu, aby vyrazila elektron z nejvnitřnějších slupek K nebo L ven. Po tomto jevu se z atomu stane iont, který je v daném stavu nestabilní. Aby se atom (iont) stal stabilním, tak se elektron přesune z vnější slupky L nebo M do neobsazeného místa ve vnitřní slupce. Tomuto jevu se říká fluorescence. Ze vzniklého sekundárního (fluorescenčního) záření dostaneme informaci o kvalitativním prvkovém složení vzorku. [14]

Historicky první zmínky o použití XRF se datují od roku 1912 Henrym Moseleym. Tento britský fyzik ve svém originálním rentgenovém spektrometru použil jako zdroj primárního napětí studenou katodovou trubici, ve které byl zdroj elektronů zbytkový vzduch v trubici. Záření vycházející ze vzorku pak prošlo tenkým okénkem na analyzující krystal. Dalším milníkem byla práce publikována p. Haddingem roku 1922. Jednalo se o jedno z prvních použití rentgenové fluorescenční spektrometrie ve skutečné chemii, konkrétně v analýze minerálů. [15]

Obrovský pokrok ve vývoji XRF nastal v období mezi lety od roku 1947 do poloviny šedesátých let. V tomto období, konkrétně r. 1948, došlo k významné události, a to k převedení rentgenového difraktometru na rentgenový spektrometr pro chemickou analýzu, pány Friedmanem a Birksem. Tímto objevem spojili výhody fluorescenční excitace a detektoru Geigerova počítáče. Spektrometr Friedman/Birks byl složen z koncové rentgenové wolframové trubice s vysokou intenzitou, kolimátoru (zaměřovače)

z tenkostěnných niklových trubic a revolverového zařízení pro usnadnění výměny vzorků. [16]

V posledních 30 letech se XRF vyvinulo ve velmi vyspělý analytický nástroj, jak pro rutinní kontrolu kvality v mnoha průmyslových odvětvích, tak pro analytickou podporu výzkumné laboratoře. Jak ED-XRF, tak WD-XRF našli své místo, staly se spíše komplementárními než konkurenčními v různých aplikacích. Použití XRF jako kvalitativního nástroje pro poskytnutí hrubé identifikace elementárních složek vzorku širokého spektra materiálů má své uplatnění v lečjakých analytických laboratořích. [16]

2.3.1 Druhy XRF spektrometrů

V dnešní době existuje celá řada rentgenových spektrometrů, ať už přenosných, které jsou vhodné pro práci v terénu, tak i nepřenosných, které mají uplatnění v laboratořích nebo na speciálních pracovištích. [16] Tyto se potom dělí na dva základní typy:

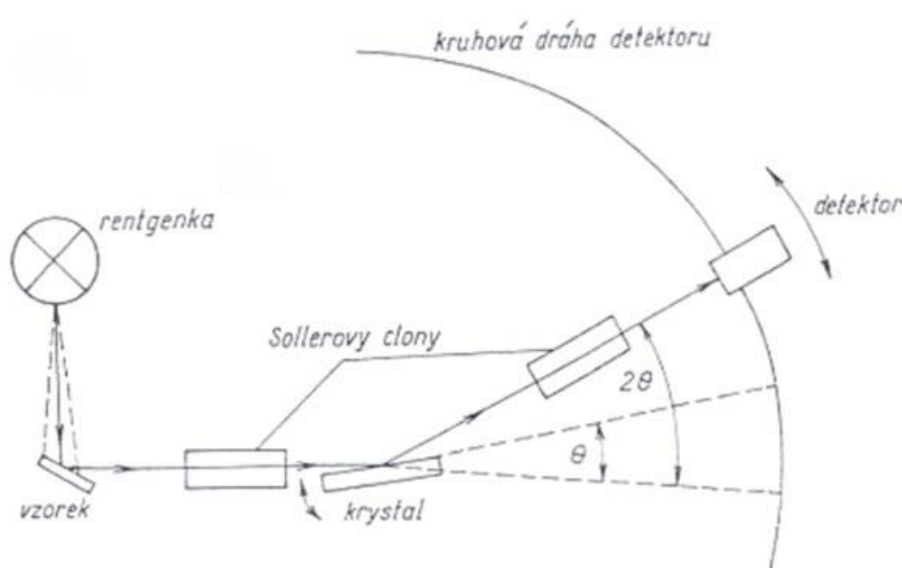
1) Vlnově disperzní spektrometr (WD-XRF) (Obr. 13)

Záření v těchto spektrometrech se rozkládá na krystalové mřížce, oddělený paprsek o zvolené vlnové délce dopadá na detektor. Detektor registruje fotony, které prošli ve formě pulzů; četnost těchto fotonů odpovídá intenzitě záření. [16]

- Přístroj klasické konstrukce s nejlepšími technickými parametry
- Velké rozměry a vysoká spotřeba energie
- Ze sekundárního (fluorescenčního) záření se izolují jednotlivé vlnové délky (čáry) difrakcí na krystalu
- Měří se intenzita jednotlivých izolovaných čar sekvenčně nebo simultánně [8]

Použití:

- Kvantitativní analýza prvků od B po U (častěji od Na po U)
- Kompaktní nebo zrnité tuhé vzorky
- Kapalné vzorky [8]



Obr. 13: Schéma WD-XRF spektrometru [9]

2) Energiově disperzní spektrometr (ED-XRF) (Obr. 14)

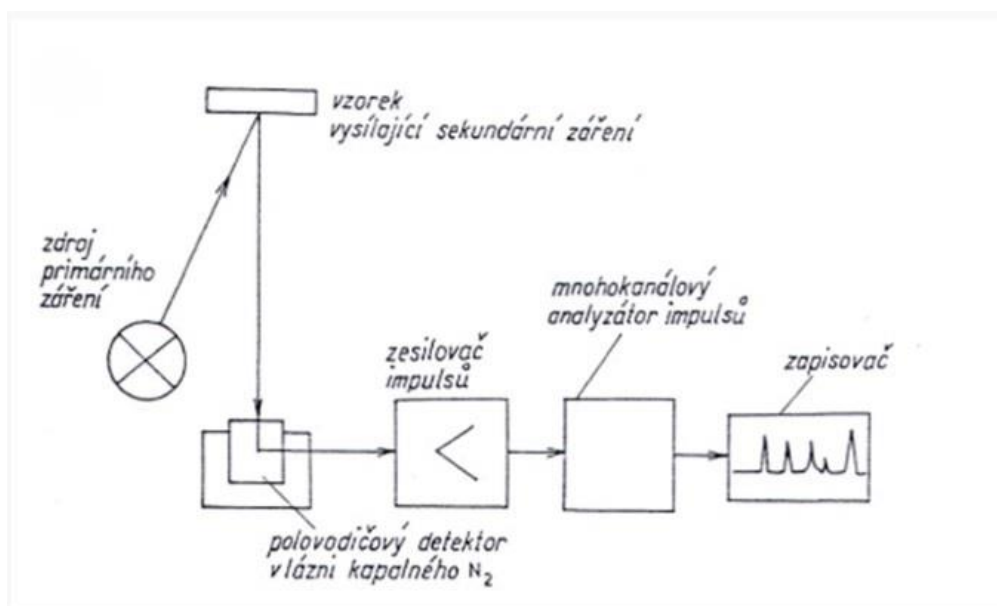
U energiodisperzních spektrometrů dopadá záření na detektor jako celek o vysoké proporcionalitě odezvy, který dopadené fotony registruje. Podle amplitudy pulzů odpovídající energii registrovaného fotonu, je signál elektricky dělen. Množství fotonů, které přísluší určité amplitudě pulzu odpovídá intenzitě záření dané spektrální čáry. ED-XRF spektrometry jsou mechanicky velice jednoduché. Jejich systém má tři typické komponenty: zdroj excitace, detektor a sběr dat. Pro jejich výhody, jakými jsou např. jednoduchost použití, rychlost analýzy, nižší nákupní cena a nižší dlouhodobé provozní náklady, se energiodisperzní spektrometry v dnešní době používají v daleko větší míře než spektrometry vlnově disperzní. [16]

- Menší, levnější přístroje
- Celé spektrum je analyzováno najednou polovodičovým detektorem
- Detektor mění energii fotonů na elektrické pulzy

Použití:

- Prvky od Na po U (pro lehké prvky horší detekční limity)
- Tuhé kompaktní materiály (minerály, horniny, nerosty, ...)
- Tuhé zrnité materiály

- Kapaln  vzorky
- Vzdu n  aerosoly [8]



Obr. 14: Schéma ED-XRF spektrometru [8]

2.3.2 Pou it  XRF analýzy v praxi

Rentgenov  fluorescenční spektrometrie lze využit k nepřebernému množství analýz různých materiálů v nejrůznějších vědních oborech po n aje např. lékařstvím přes geologii a kriminalistikou kon e. Pro představu je níže uvedeno několik př klad .

- Určování ryzosti zlata
- Hodnocení korolekt ln  metastáze jater
- Analýzy kovů a produktů jejich zpracování
- Zji ov n  kvality skla
- Analýza kalového pole z hlediska likvidace odpadních vod
- Analýza atmosférického aerosolu
- Studium št tn  zl zy
- Analýza tabáku a jeho popelů
- Analýza lidsk  krve a vlasů
- Analýza těžkých kovů ve vodách [5]

2.4 Elektronová mikroanalýza (EMA)

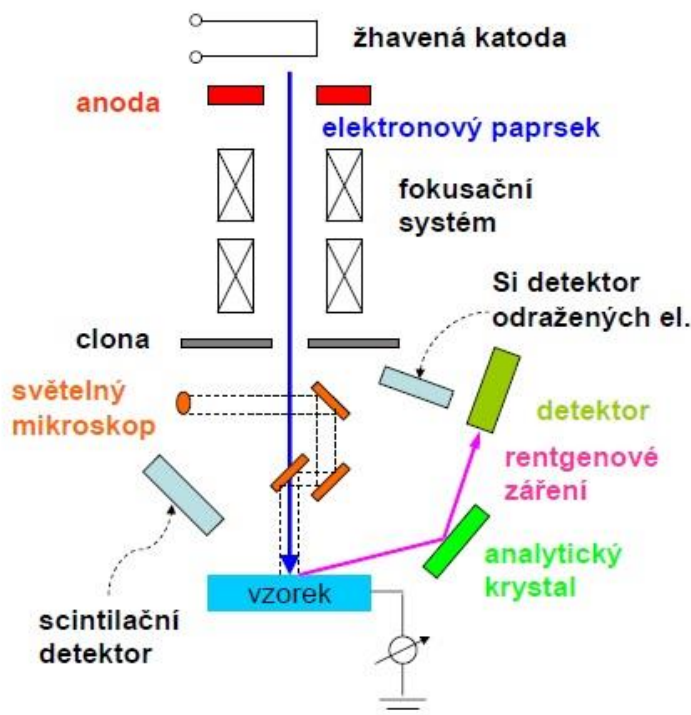
Jedná se o kombinaci elektronové mikroskopie a rentgenové mikroanalýzy, při které urychlené elektrony bombardují povrch vzorku. Elektronový paprsek je fokusován na velmi malou plochu. U elektronové mikroanalýzy vzniká charakteristické rentgenové záření, pružné srážky, nepružné srážky, absorpce elektronů a vzniká viditelné záření (katodoluminescence). [8]

2.4.1 Analytické informace získané elektronovou mikrosondou (Obr. 15)

1. *Hustota sekundárních elektronů* – zobrazení povrchu vzorku
2. *Hustota odražených elektronů* – fázová analýzy a topografie
3. *Rentgenové záření* – prvkové mapy povrchu [8]

2.4.2 Požadavky na vzorek pro EMA

- Hladký povrch vzorku
- Elektricky vodivý povrch vzorku (není-li vodivý pokrývá se tenkou vrstvou Al, Au nebo C)
- Tepelná stálost vzorku [8]



Obr. 15: Schéma elektronové mikrosondy [8]

2.5 Metoda PIXE

U této metody je vzorek bombardován proudem protonů nebo alfa částic o energii 2-5 MeV. Tento proud je fokusován na vzorek o rozměrech přibližně 10x30 μm . Důležité je, aby byl povrch vzorku rovný a hladký. Vzorek emituje charakteristické rentgenové záření. Tato metoda se používá pro stanovení prvku od C do U. Metodu PIXE lze aplikovat v analýze skla, keramiky, kovových materiálů, výbušnin nebo biologických materiálů jako jsou např. dřevo, kosti nebo zuby. [8]

3 Experimentální část DP

Experimentální část DP se zabývá vytvořením kalibračních standardů prvků sloužících ke stanovení kvantitativnímu množství prvků v mazivech a palivech a detekci a kvantifikaci prvků (konkrétně „S“) ve vzorcích nafty, to vše pomocí XRF analýzy. Práce se provádí v několika etapách.

První etapa zahrnuje přípravu jednotlivých kalibračních standardů do vzorkovnic. Celkem je připraveno 35 standardů různých prvků.

Druhou etapou je vytvoření kalibračních závislostí prvků Al, Si, Cr, Fe, Cu, Zn pomocí kalibrací jednotlivých standardů prvků.

Třetí etapa je vytvoření kalibračních závislostí prvků S. Tato etapa je trochu podrobnější než předchozí, z důvodu použití z etapě třetí.

Ve třetí etapě se využije vytvoření kalibračních závislostí S ke kvantitativnímu stanovení S v motorové naftě pomocí ED-XRF spektrometru.

3.1 Přístroj pro XRF analýzu

Veškerá měření v diplomové práci byla provedena v tribodiagnostické laboratoři na energodisperzním fluorescenčním rentgenového spektrometru (ED-XRF) SPECTRO XEPOS.

Energodisperzní rentgenový fluorescenční spektrometr SPECTRO XEPOS (**Obr. 16** a **Obr. 17**) je i přes své relativně malé rozměry nepřenosný přístroj, který je velice citlivý a přesný. K optimálnímu buzení využívá polarizaci spolu se sekundárními terčíky a je vybaven autosamplerem (výměníkem) s osmi (**Obr. 18**) nebo dvanácti pozicemi. Tento spektrometr je pro své inteligentní softwarové moduly vhodný jako univerzální analyzátor prvků.



Obr. 16: *ED XRF spektrometr 1*



Obr. 17: *ED XRF spektrometr 2*



Obr. 18: *Revolverový výměník s osmi pozicemi*

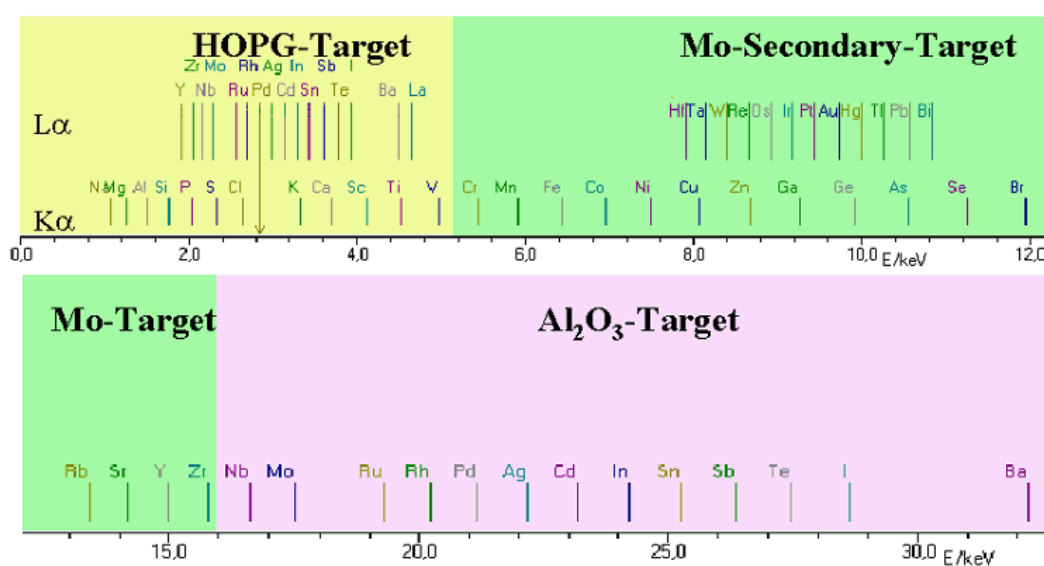
SPECTRO XEPOS používá pro buzení vzorku Pd rentgenku o výkonu 50 W s koncovým okénkem, která je chlazena vzduchem. Clonkou, která umožňuje výměnu vzorku bez vypnutí rentgenky, se zvyšuje stabilita systému. V kombinaci s UPS zdrojem (ten kompenzuje kolísání napětí) je zajištěna dlouhodobá stabilita a konzistence výkonu rentgenky. Měření se provádí v He atmosféře (**Obr. 19**).



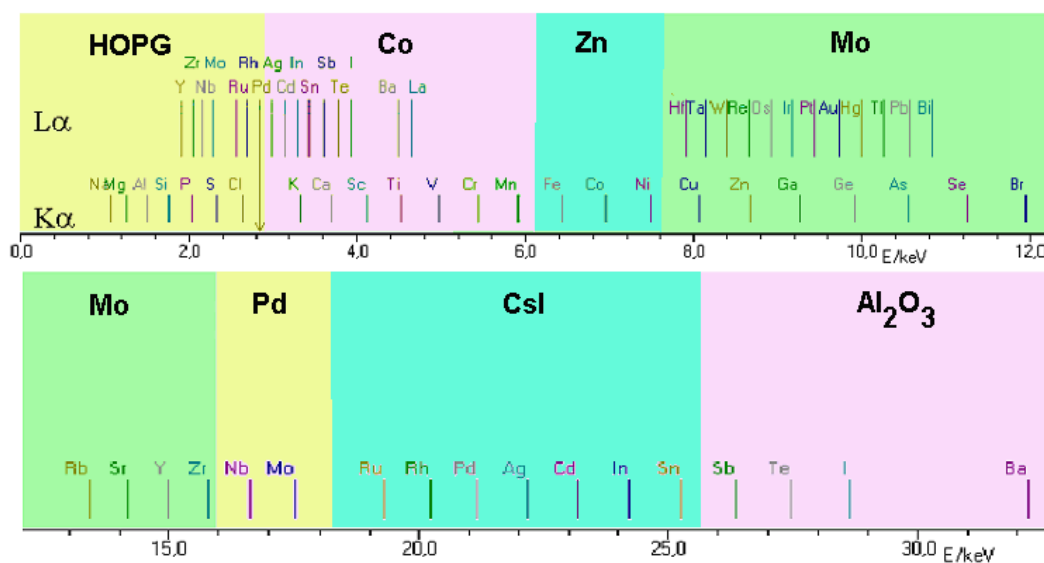
Obr. 19: *Tlaková nádoba s He*

Spektrometr SPECTRO XEPOS využívá nejmodernější polovodičový SDD (Silicon Drift Detector) detektor, který je chlazen pomocí elektrického chlazení místo konvenčního chlazení tekutým dusíkem.

Výměník, který obsahuje až osm polarizačních terčíků (targetů), nabízí spoustu budících podmínek. V našem případě se jedná o primární targety HOPG, Mo, Al_2O_3 a o sekundární Pd a Co. Existují ještě targety Zn a CsI, tyto targety ovšem spektrometr nemá. Jednotlivé targety jsou schopny detekovat určité spektrum prvků (viz. **Obr. 20** a **Obr. 21**).

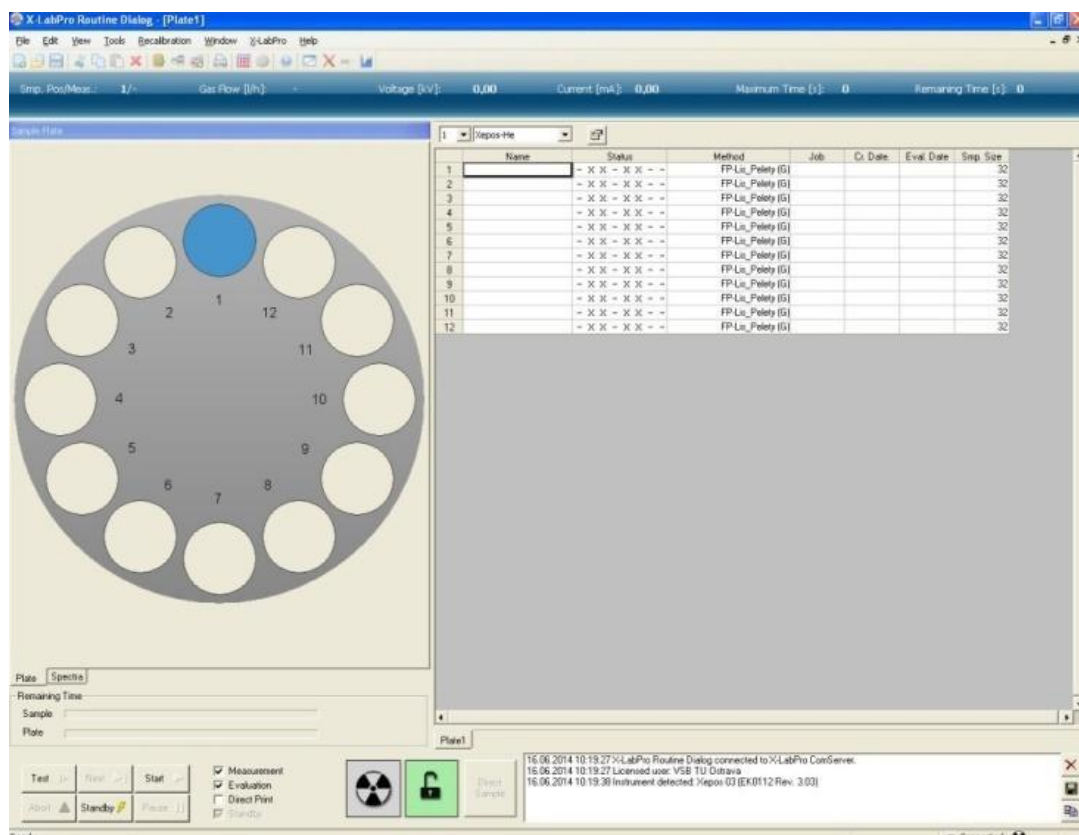


Obr. 20: Spektrum prvků, které jsou schopny detekovat primární targety



Obr. 21: Spektrum prvků, které jsou schopny detekovat primární i sekundární targety

Software pro práci se SPECTRO XEPOS se jmenuje SW X-LAB. Jedná se relativně jednoduchý a přehledný software na bázi menu (**Obr. 22**).



Obr. 22: Systémové prostředí sw X-LAB

4 Provedení experimentálních prací

4.1 Příprava vzorků (standardů)

Každý vzorek pro kalibraci (měření) musí být připraven do speciálních vzorkovnic (kyvet) (**Obr. 23**) určených pro XRF analýzu. Tyto kyvety jsou vyrobeny z čistého polyethylenu, který odolává většině kyselin, zásad a organických rozpouštědel. Průměr kyvety je 32 mm, výška 25 mm a objem 9 ml. Kyveta má dva kroužky s otevřenými konci a horní víčko k uzavření kyvety (**Obr. 24**). Mezi kroužky se napíná speciální tenká polypropylenová fólie (**Obr. 25**), která propouští rentgenové záření. Fólie musí být v kyvetě pořádně napnutá kvůli přesnosti měření.



Obr. 23: Kyveta (vzorkovnice) - složená



Obr. 24: Kyveta (vzorkovnice) - nesložená

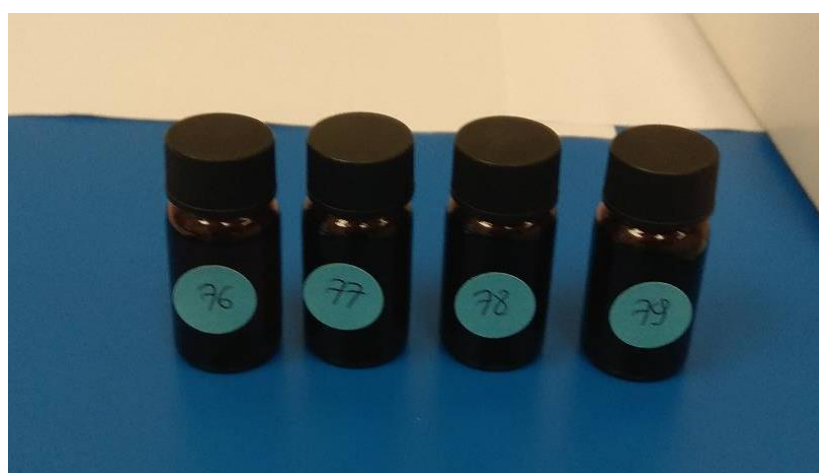


Obr. 25: Polypropylenová fólie

4.2 Vytvoření kalibračních standardů

Pro prvkovou analýzu je potřeba vytvořit kalibrační standardy pro následnou kalibraci spektrometru. Kalibrace je důležitá pro vytvoření tzv. kalibračních závislostí, podle kterých se počítá koncentrace analyzované látky ve vzorku. Při vytváření kalibračních závislostí platí, čím víc kalibrací, tím přesnější je kalibrační závislost.

V našem případě byly kalibrační standardy vytvořeny ze sady standardů prvků, které byly v různých koncentracích obsaženy v roztocích minerálního oleje. Tato kalibrační sada obsahuje celkem 110 standardů a používá se pro analýzu maziv a paliv. Roztoky standardů v kalibrační sadě jsou v lahvičkách o objemu 5 ml (**Obr. 26**), které jsou označeny číslem od 1 do 110.



Obr. 26: Lahvičky s roztoky standardů s čísly

Celkem bylo použito 35 standardů různých prvků (Al, Si, Cr, Fe, Cu, Zn, S), z každého prvku určitý počet standardů. U každého standardu byly provedeny dvě kalibrace.

Kalibrace se prováděly pomocí předdefinované metody TurboQuantLiquids (prvky AL, Si, Cr, Fe, Cu, Zn, S) a Cl-Low S (prvky S), jedna kalibrace trvala cca 20 min.

Původním záměrem bylo provést kalibrace na primárních i sekundárních targetech. Z důvodu časové i finanční náročnosti bylo od tohoto záměru upuštěno. Finanční náročností se rozumí opotřebování stroje (zejména rentgenky) a spotřeba He (proces kalibrace a analýzy probíhá v atmosféře He).

4.2.1 Kalibrace „Al“

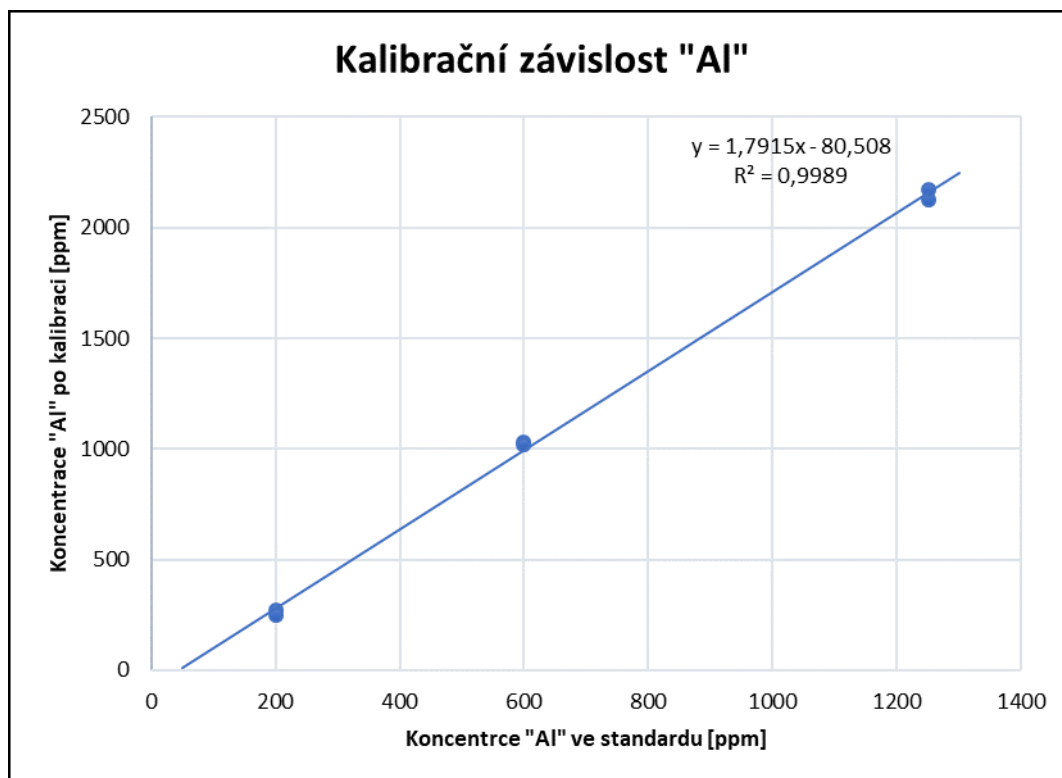
Ke kalibraci Al byly použity celkem tři standardy označené č. 51 (**Obr. 27**), 52 a 53. Tyto standardy měly koncentrace od 200 ppm do cca 1250 ppm Al. Hodnoty koncentrací před i po kalibraci viz **Tab. 1**. Výsledná kalibrační závislost pro Al je v **Graf 1**.



Obr. 27: Roztok standardu Al v kyvetě

Tab. 1: Koncentrace Al

Číslo standardu	Koncentrace Al [ppm]		
	Standard	Kalibrace č. 1	Kalibrace č. 2
51	200	271,3	248,2
52	600	1029	1018
53	1250,7	2126	2172



Graf 1: Kalibrační závislost Al

4.2.2 Kalibrace „Si“

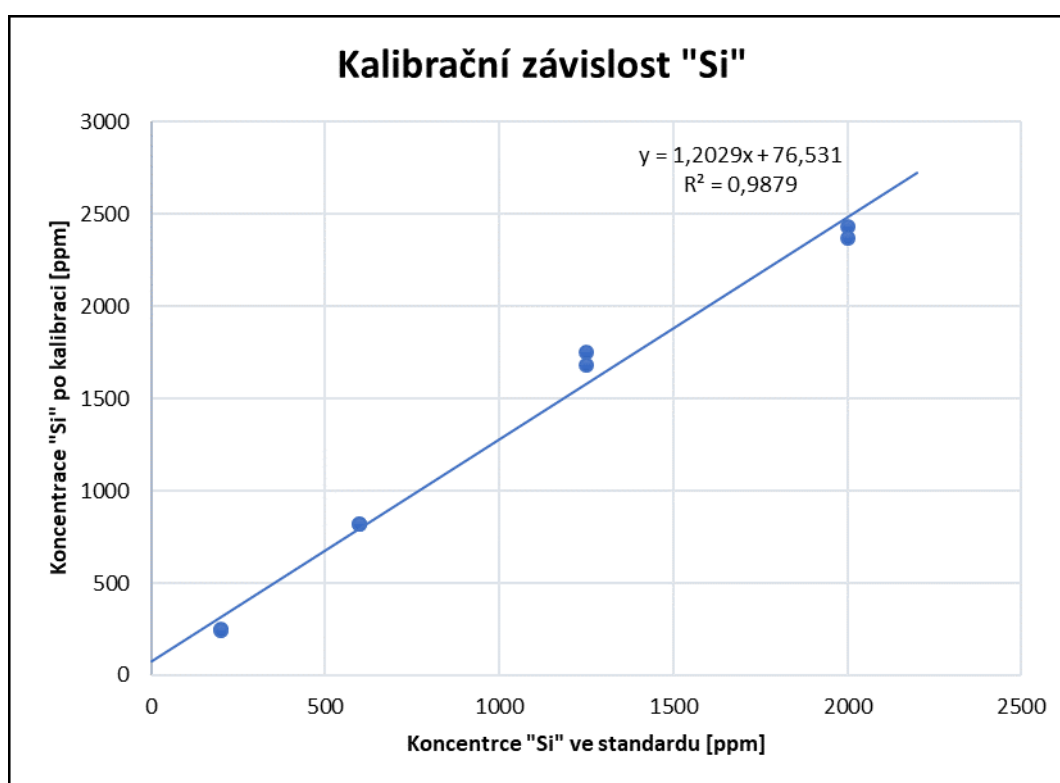
Ke kalibraci Si byly použity čtyři standardy č. 54 (**Obr. 28**), 55, 56 a 57 o koncentracích 200 až 2000 ppm Si. Hodnoty koncentrací před i po kalibraci viz **Tab. 2**. Výsledná kalibrační závislost pro Si viz **Graf 2**.



Obr. 28: Roztok standardu Si v kyvetě

Tab. 2: Koncentrace Si

Číslo standardu	Koncentrace Si [ppm]		
	Standard	Kalibrace č. 1	Kalibrace č. 2
54	200	248,7	242,6
55	599,8	816,7	816,9
56	1250,4	1749	1685
57	2000,8	2429	2370



Graf 2: Kalibrační závislost Si

4.2.3 Kalibrace „Cr“

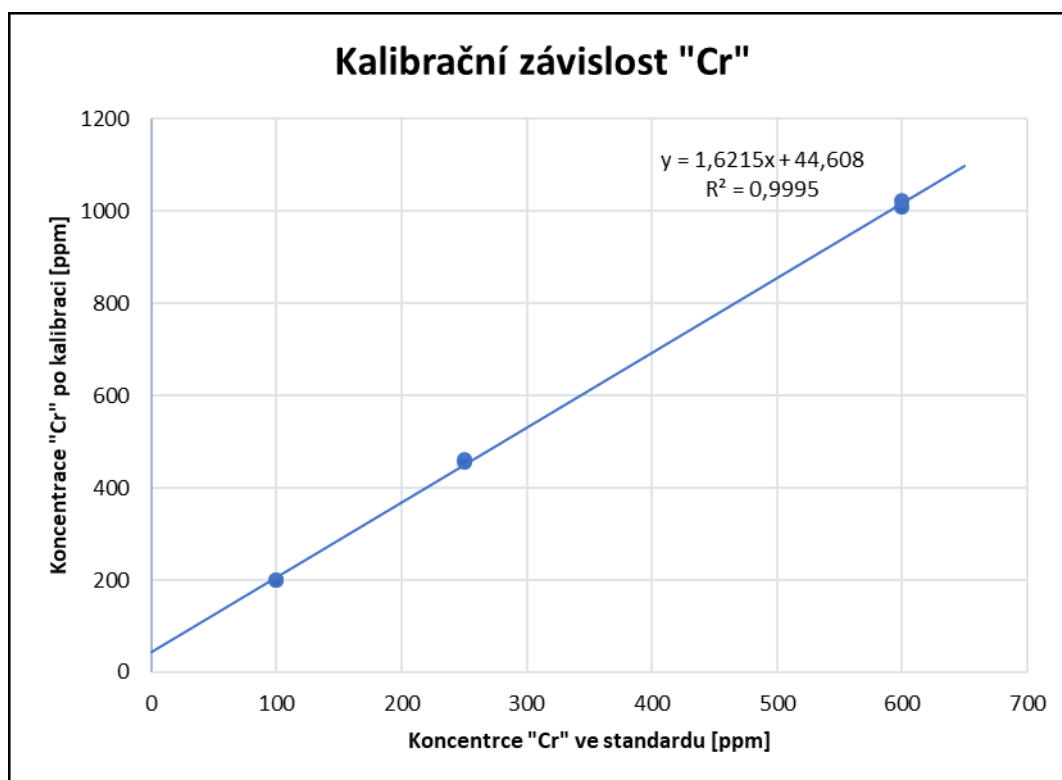
Pro kalibraci Cr byly použity tři standardy č. 70 (Obr. 29), 71 a 72 v koncentracích 100, 250 a 600 ppm Cr. Hodnoty koncentrací před i po kalibraci viz Tab. 3. Výsledná kalibrační závislost pro Cr je v Graf 3.



Obr. 29: Roztok standardu Cr v kyvetě

Tab. 3: Koncentrace Cr

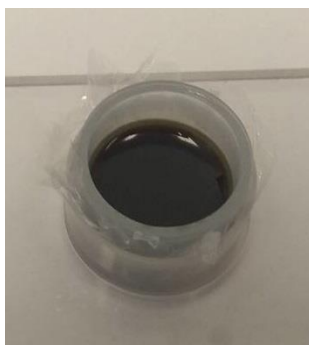
Číslo standardu	Koncentrace Cr [ppm]		
	Standard	Kalibrace č. 1	Kalibrace č. 2
70	100	200,8	201,1
71	249,9	455,6	460,6
72	600	1022	1008



Graf 3: Kalibrační závislost Cr

4.2.4 Kalibrace „Fe“

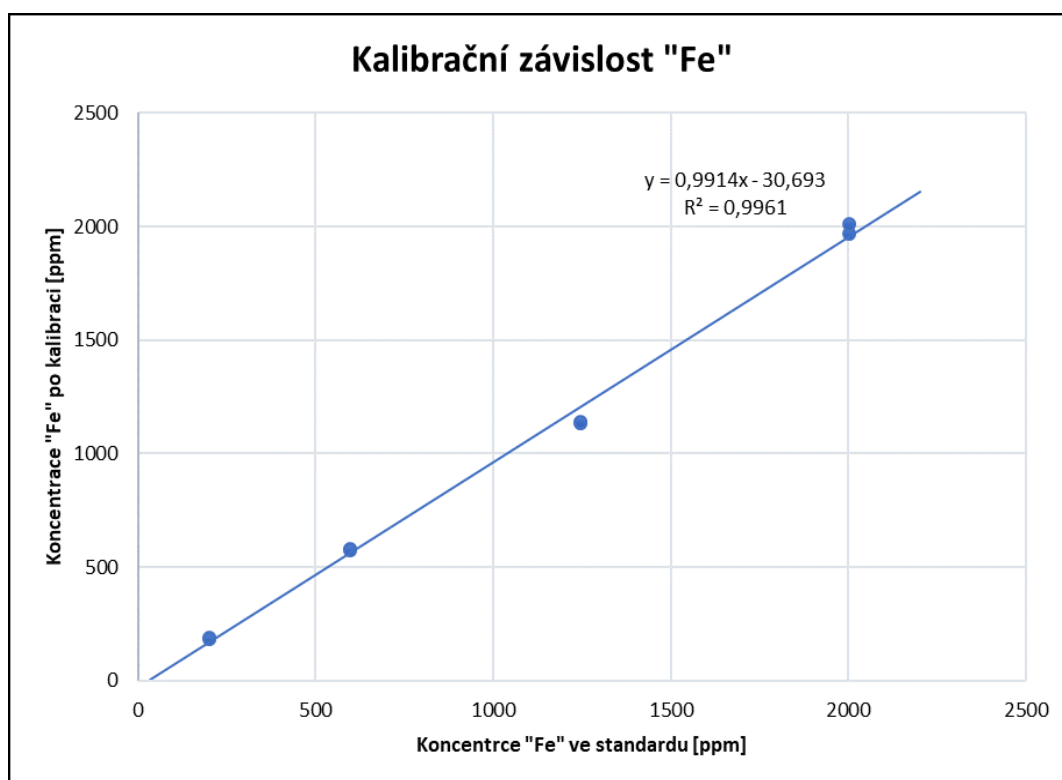
Kalibrace Fe byla provedena na standardech č. 76, 77, 78 (**Obr. 30**), 79. Standardy měly koncentraci Fe od 200 do cca 2000 ppm. Hodnoty koncentrací před i po kalibraci viz **Tab. 4**. Výsledná kalibrační závislost pro Fe je v **Graf 4**.



Obr. 30: Roztok standardu Fe v kyvetě

Tab. 4: Koncentrace Fe

Číslo standardu	Koncentrace Fe [ppm]		
	Standard	Kalibrace č. 1	Kalibrace č. 2
76	200	186	183,1
77	599	580,6	576,1
78	1246,5	1135	1138
79	2001,3	1967	2013



Graf 4: Kalibrační závislost Fe

4.2.5 Kalibrace „Cu“

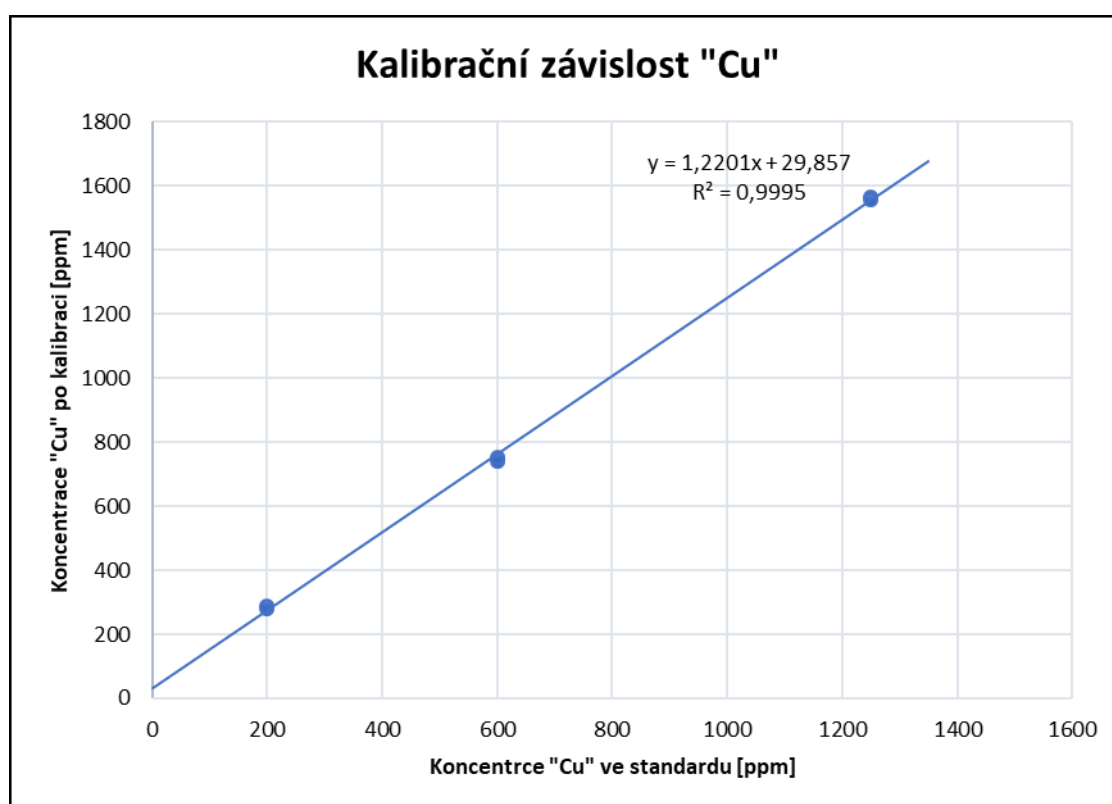
Pro kalibraci Cu byly použity tři standardy č. 86, 87 a 88 (**Obr. 31**) s koncentracemi od cca 200 ppm do 1250 ppm Cu. Hodnoty koncentrací před i po kalibraci viz **Tab. 5**. Výsledná kalibrační závislost pro Cu je v **Graf 5**.



Obr. 31: Roztok standardu Cu v kyvetě

Tab. 5: Koncentrace Cu

Číslo standardu	Koncentrace Cu [ppm]		
	Standard	Kalibrace č. 1	Kalibrace č. 2
86	199,9	281,9	286
87	600	740,3	750,6
88	1250,2	1564	1559



Graf 5: Kalibrační závislost Cu

4.2.6 Kalibrace „Zn“

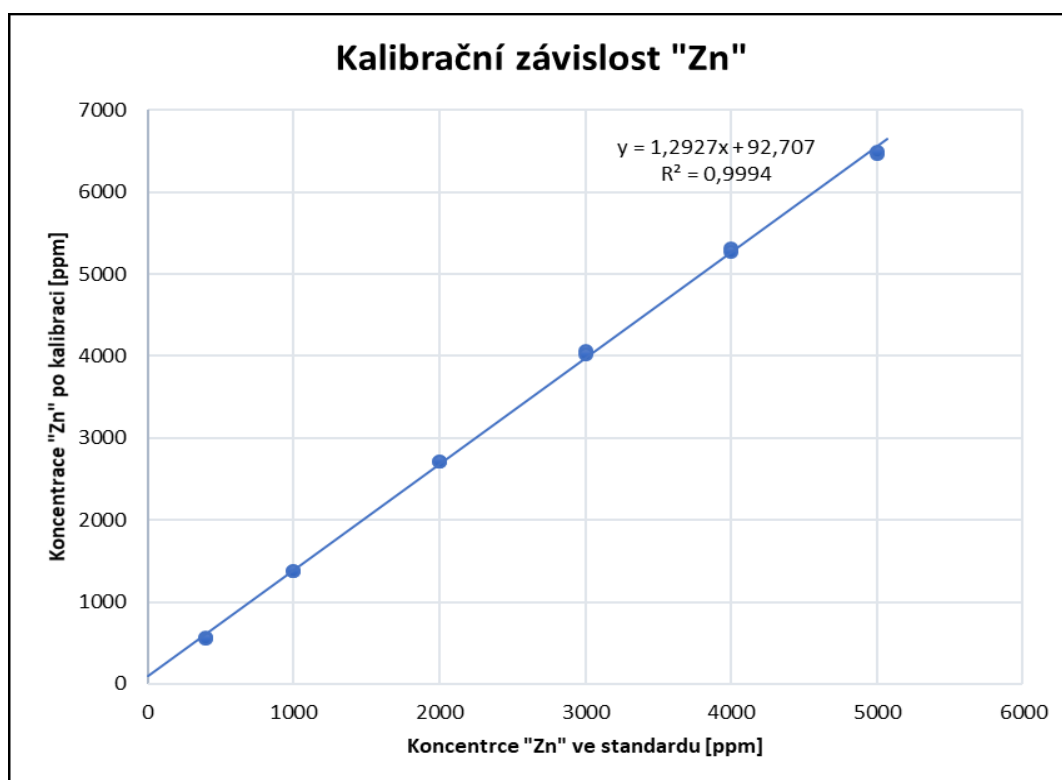
Kalibrace Zn byla udělána ze šesti standardů č. 38 (**Obr. 32**) až 43, které měly koncentrace od cca 400 ppm do cca 5000 ppm Zn. Hodnoty koncentrací před i po kalibraci viz **Tab. 6**. Výsledná kalibrační závislost pro Zn je v **Graf 6**.



Obr. 32: *Roztok standardu Zn v kyvetě*

Tab. 6: *Koncentrace Zn*

Číslo standardu	Koncentrace Zn [ppm]		
	Standard	Kalibrace č. 1	Kalibrace č. 2
38	399,9	562,6	557,4
39	999,6	1376	1377
40	1999,7	2708	2710
41	2999,8	4058	4024
42	3999,2	5312	5268
43	4997,6	6468	6496



Graf 6: Kalibrační závislost Zn

4.2.7 Kalibrace „S“

Z důvodu měření koncentrace S v motorové naftě, které je součástí druhé fáze experimentální části DP, byla provedena kalibrace S na celkem patnácti standardech o koncentracích od 3,2 do 30000 ppm. Oproti kalibracím předchozích prvků byla tato provedena dvěma metodami, a sice metodou TurboQuantLiquids a metodou Cl-Low S_emp_1.

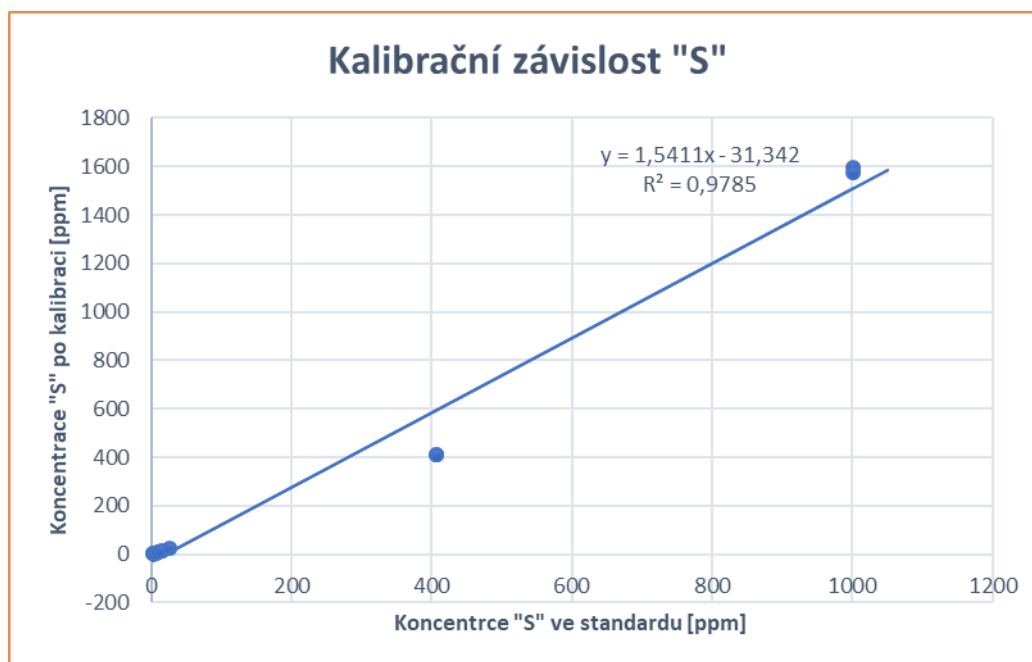
Kalibrační standardy byly rozděleny do tří skupin (viz. **Tab. 7**). V první skupině byly standardy s koncentrací S od cca 3 ppm do cca 1000 ppm, ve druhé od cca 2500 ppm do cca 15000 ppm a ve třetí od cca 20000 ppm do cca 30000 ppm.

Kalibrace označené v **Tab. 7** červenou barvou nebyly zaneseny do grafů kalibračních závislostí pro jejich příliš odlišné hodnoty v jednotlivých kalibracích.

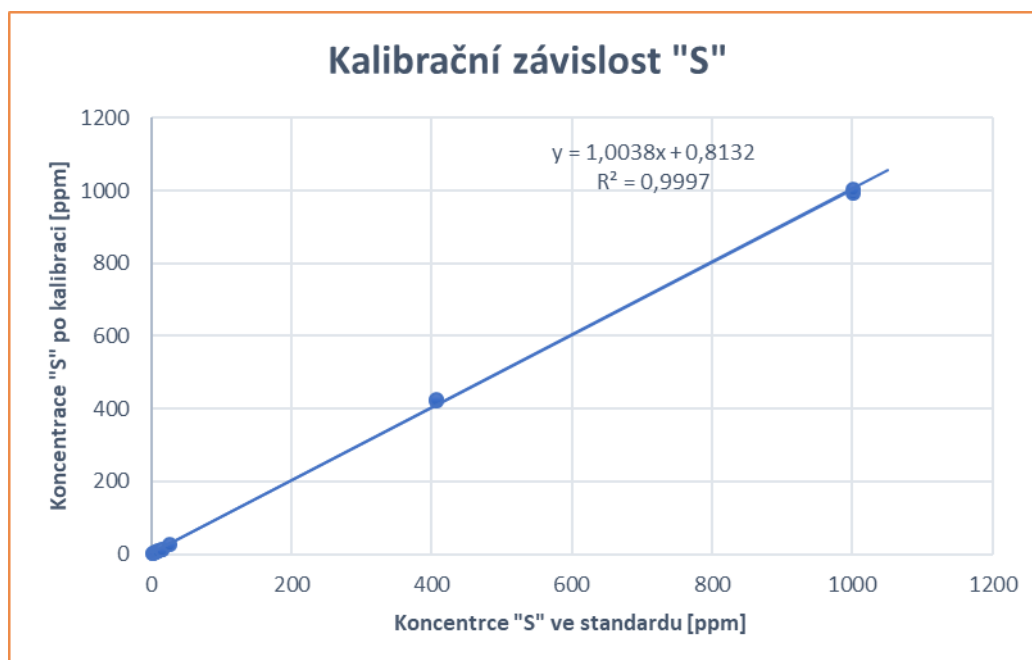
Tab. 7: Koncentrace S

Č. standardu	Koncentrace S [ppm]				
	Standard	Metoda TQ Liquids		Metoda Cl-Low S	
		Kalibrace č.1	Kalibrace č. 2	Kalibrace č. 1	Kalibrace č. 2
1	3,2	2,8	2,2	2,6	2,1
2	5,9	5,6	5,4	5,3	5,2
3	10,6	10,3	10,5	10,1	10,2
4	14,9	12,7	13,1	12,4	12,8
5	25,6	26,2	46,5	25,8	46
6	407	408,1	408,3	421,7	423,7
7	698,2	642,8	650,6	668,3	673,9
12	1000,3	1598	1573	994,7	1004,5
13	2499	3753	3775	-	-
14	4999,9	7186	7077	-	-
15	9999,1	12200	12500	-	-
16	15003,3	19330	20280	-	-
17	19995,5	25480	20320	-	-
18	24999,7	28670	26540	-	-
19	30000,6	34000	30930	-	-

Na **Graf 7** respektive **Graf 8** jsou vykresleny kalibrační závislosti *S* na standardech č. 1 až 12 v koncentracích od 3,2 ppm do 1000 ppm metodou TurboQuantLiquids respektive Cl-Low *S*.

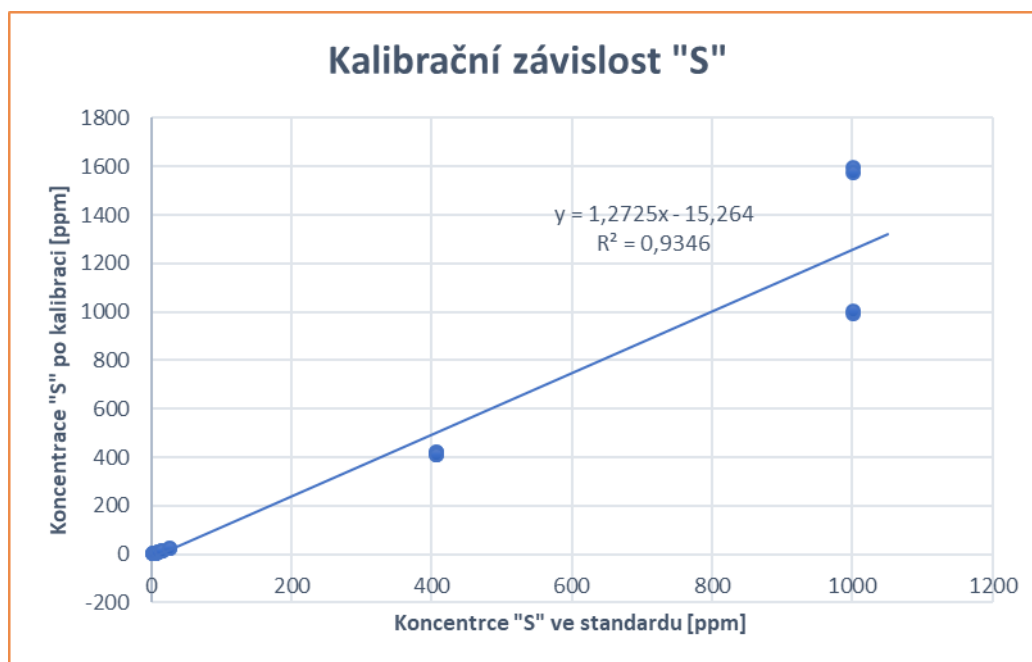


Graf 7: Kalibrační závislost *S* standardů č. 1 – 12 metodou TQ Liquids



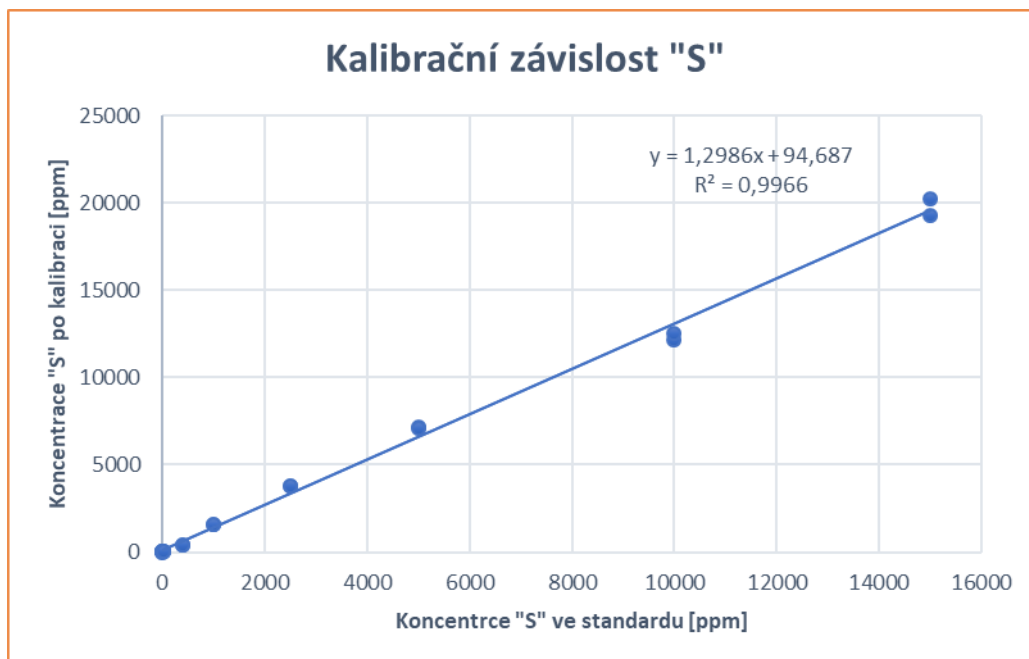
Graf 8: Kalibrační závislost *S* standardů č. 1 – 12 metodou Cl-Low *S*

Na dalším grafu (**Graf 9**) je kalibrační závislost S, ve které jsou obsaženy předchozí závislosti standardů č. 1 až 12 kalibrované oběma metodami, tj. TurboQuantLiquids a Cl-Low S.



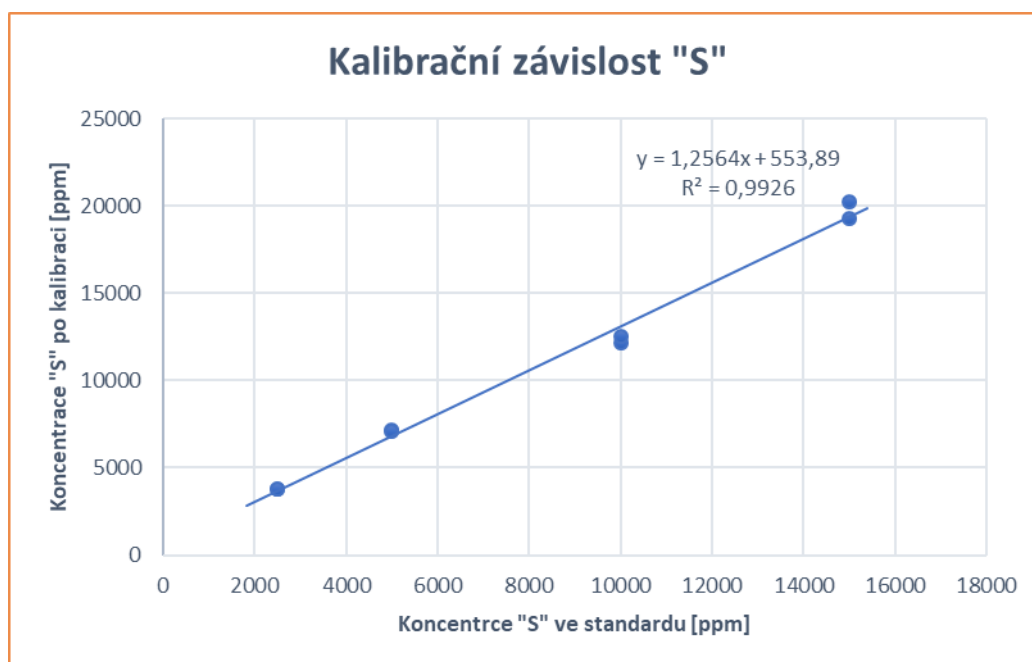
Graf 9: Kalibrační závislost S standardů č. 1 – 12 metodou TQ Liquids a Cl-Low

Graf. 10 znázorňuje kalibrační závislost standardů č. 1 – 16 kalibrovanou metodou TurboQuantLiquids. Standardy byly o koncentraci 3,2 až 15000 ppm S.



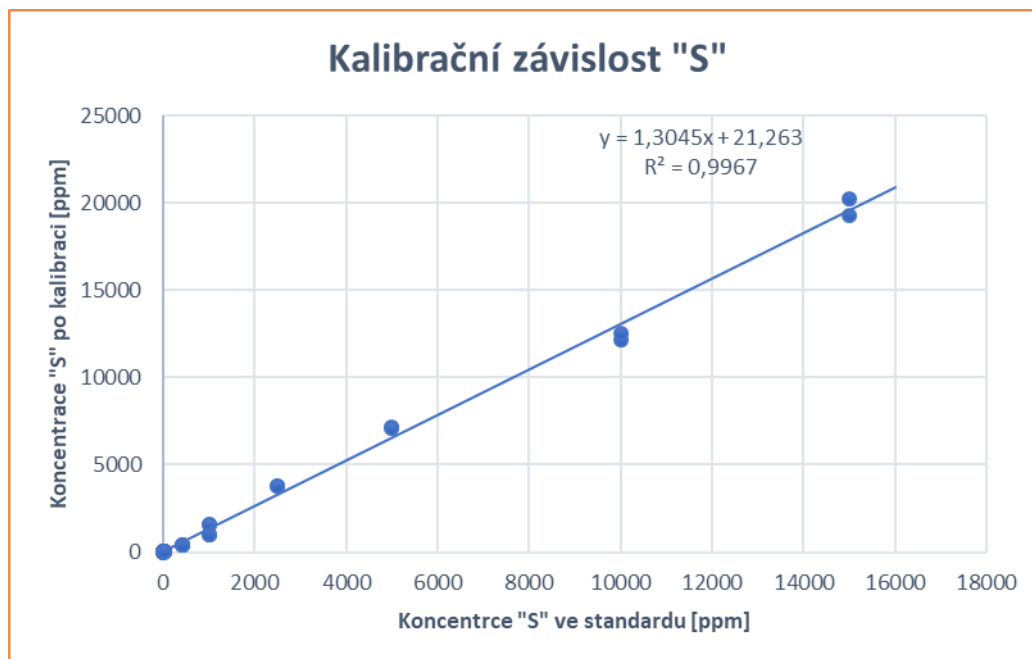
Graf 10: Kalibrační závislost S standardů č. 1 - 16 metodou TQ Liquids

Kalibrační závislost standardů č. 13 až 16 o koncentracích 2500 ppm až 15000 ppm S, která byla kalibrována pouze metodou TurboQuantLiquids, je znázorněna na **Graf 11**.



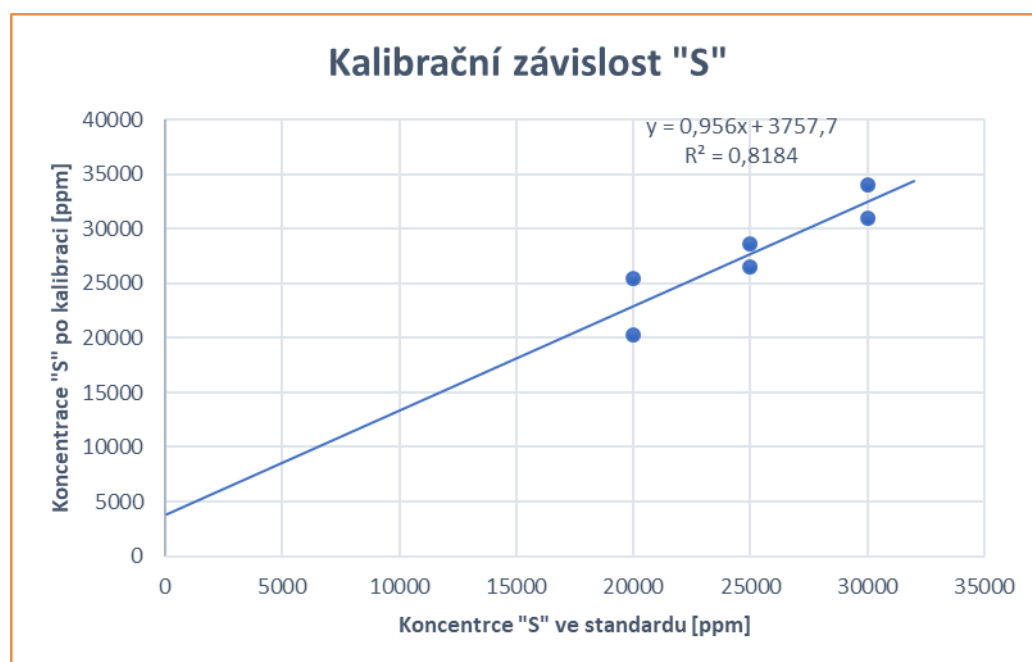
Graf 11: Kalibrační závislost S standardů č. 13 - 16 metodou TQ Liquids

V **Graf 12** kalibrační závislosti jsou hodnoty kalibrací S od standardu č. 1 až po standard č. 16 kalibrovaných oběma metodami.



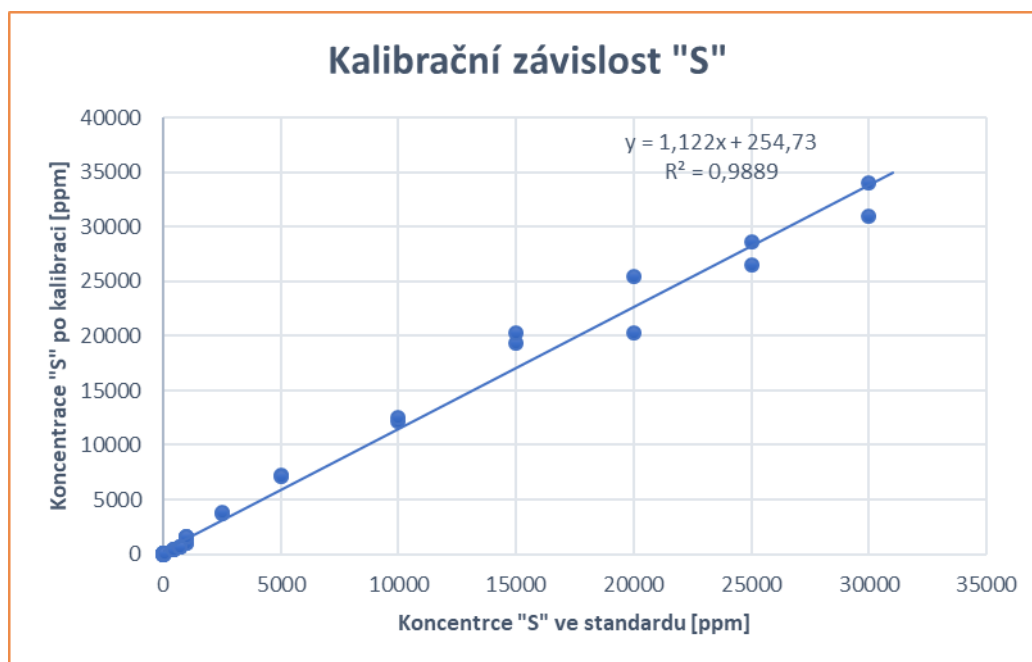
Graf 12: Kalibrační závislost S standardů č. 1 - 16 metodou TQ Liquids a Cl-Low

Na **Graf 13** je znázorněna kalibrační závislost standardů S č. 17 až 19, u kterých se hodnoty jednotlivých kalibrací výrazně lišily.



Graf 13: Kalibrační závislost S standardů č. 17 - 19 metodou TQ Liquids

V posledním grafu (**Graf 14**) máme kalibrační závislost, která je tvořena všemi hodnotami kalibračních standardů č. 1 - 16 (viz. **Graf 12**) a kalibracemi standardů S č. 17, 18 a 19 (viz. **Graf 13**).



Graf 14: Kalibrační závislost *S* standardů č. 1 - 19 metodou TQ Liquids a Cl-Low

4.2.8 Zhodnocení a porovnání výsledků kalibrací

Zhodnocení kalibrací Al, Si, Cr, Fe, Cu, Zn

Kalibrace prvků Al, Si, Cr, Fe, Cu a Zn dopadly celkem dobře. U všech kalibrací se hodnota spolehlivosti *R* blížila 1 (1 = nejlepší). Nejlepší hodnotu spolehlivosti *R* dosáhla kalibrace Cr a Cu, nejhorší naopak Si. Hodnoty spolehlivosti *R* všech kalibračních závislostí prvků Al, Si, Cr, Fe, Cu a Zn jsou přehledně zapsány v **Tab. 8**. Všechny tyto kalibrace se díky jejich vysoké spolehlivosti dají použít k prvkové analýze.

Tab. 8: Hodnoty spolehlivosti R pro kalibrace prvků Al, Si, Cr, Fe, Cu a Zn

Prvek	Spolehlivosti R
Al	0,9989
Si	0,9879
Cr	0,9995
Fe	0,9961
Cu	0,9995
Zn	0,9994

Zhodnocení kalibrací S

Kalibrace S dopadly podobně dobře jako u předchozích prvků. Vytvoření kalibračních závislostí bylo provedeno různými kombinacemi standardů a kalibrovacích metod.

Nejlépe dopadla kalibrace standardů č. 1 až 12 metodou Cl-Low S , kde spolehlivost R dosáhla hodnoty 0,9997. Naopak nejhorší hodnotu spolehlivosti R ($R=0,8184$) měla kalibrační závislost tvořená standardy č. 17 až 19, která byla tvořena hodnotami kalibrace metodou TurboQuantLiquids. Hodnoty spolehlivosti R všech kalibračních závislostí jsou v **Tab. 9**.

Tab. 9: Hodnoty spolehlivosti R pro kalibrace S

Kalibrační závislost č.	Č. standardů	Metoda kalibrace	Spolehlivost R
1	1 – 12	Cl-Low S	0,9997
2	1 – 12	TQ Liquids	0,9785
3	1 – 12	TQ Liquids + Cl-Low S	0,9346
4	1 – 16	TQ Liquids	0,9966
5	1 – 16	TQ Liquids + Cl-Low S	0,9967
6	13 – 16	TQ Liquids	0,9926
7	17 - 19	TQ Liquids	0,8184
8	1 - 19	TQ Liquids + Cl-Low S	0,9889

Z **Tab. 9** lze vidět, že kalibrační závislost č. 1 vytvořená z hodnot kalibrací metody Cl-Low S je přesnější (spolehlivější) než kalibrační závislost č. 2 vytvořená z hodnot kalibrací metody TurboQuantLiquids. Podobně je to i u kalibračních závislostí č. 4 a 5. Tady je o něco spolehlivější kalibrační závislost č. 4 tvořená kombinací hodnot, které vznikly kalibrací oběma metodami, tj. TurboQuantLiquids a Cl-Low S, než-li kalibrační závislost č. 5, která vznikla pouze z hodnot kalibrace metodou TurboQuantLiquids. Rozdíly mezi těmito dvěma závislostmi jsou ovšem zanedbatelné.

Kalibrační závislost č. 7, která je tvořena standardy S č. 17 až 19, dopadla nejhůře. Hodnoty jednotlivých kalibrací (viz. **Tab. 7**) je významně lišily. Důvodem pravděpodobně je, že tyto standardy nejsou úplně v pořádku, např. stárím.

Hodnoty spolehlivosti R, které jsou značeny červenou barvou nejsou úplně vhodné pro samostatné použití v prvkové analýze, z důvodu jejich nižší spolehlivosti R.

4.3 Stanovení obsahu „S“ v motorové naftě

Síry, resp. její organické sloučeniny jsou přirozenou součástí ropy. Pokud nejsou odstraněny v průběhu rafinačních procesů, tak přecházejí do jednotlivých ropných frakcí, tedy i do motorové nafty. Obsah síry je první a nejdůležitější vlastností nafty z pohledu úrovně emisí a dopadu na životní prostředí.

V České republice na obsah S v motorové naftě platí norma převzatá z normy evropské, a to ČSN EN 590 Motorová paliva – Motorová nafta – Technické požadavky a metody zkoušení. Tato norma udává povolený obsah S v motorové naftě do 10 ppm. [ČSN EN 590]

4.3.1 Měření obsahu „S“ pomocí prvkové analýzy

Na pěti vzorcích motorové nafty byla provedena prvková analýza na kvantitativní množství S. Motorová nafta byla odebrána podle ČSN EN 590 z pěti řetězců čerpacích stanic. Z důvodu ochrany dat nebudou uvedeny názvy čerpacích stanic, budou nahrazeny čísly 1, 2, 3, 4 a 5.

Měření bylo provedeno pomocí prvkové analýzy na ED-XRF spektrometru po vytvoření kalibračních závislostí S (viz. kap. 6.2.7 a 6.2.8) metodou Cl-Low S. U vzorků č. 1 až 4 bylo provedeno jedno měření a u vzorku č. 5 bylo provedeno 5 měření (v **Tab. 10** uveden aritmetický průměr). Jedno měření trvalo cca 5 min. Výsledky naměřených hodnot jsou v **Tab. 10**.

Tab. 10: *Hodnota obsahu S v motorové naftě*

Č. vzorku	Obsah „S“ [ppm]
1	7,9
2	10,4
3	9,9
4	14,5
5	9,7

4.3.2 Zhodnocení výsledků měření obsahu „S“ v motorové naftě

Naměřené hodnoty obsahu S v motorové naftě, které jsou v **Tab. 10** vypadají relativně dobře. Nejlépe dopadl vzorek č. 1, ve kterém byl obsah 7,9 ppm S. Nejhuře skončil vzorek č. 4 s obsahem S přes 14 ppm. Tato hodnota už překračuje povolenou normu o více než 4 ppm. Vzorek č. 2 sice překračuje povolenou normu obsahu S, ale pouze o 0,4 ppm. Tato hodnota je však zanedbatelná.

Čtyři z pěti vzorků splňují podle normy ČSN EN 590 povolené množství S v motorové naftě.

Závěr

Cílem experimentální části diplomové práce bylo vytvoření kalibračních standardů prvků pro kalibraci energodisperzního rentgenového spektrometru pro jeho zlepšení přesnosti měření. Kalibrační závislosti se prováděly na standardech prvků Al, Si, Cr, Fe, Cu, Zn a S. Celkem bylo použito 35 standardů.

Nejprve se kalibrovaly prvky Al, Si, Cr, Fe, Cu a Zn. Kalibrační závislosti těchto prvků dopadly celkem dobře, jejich hodnoty spolehlivosti R se pohybovaly v rozmezí od 0,9879 do 0,9995. Blížily se tedy hodnotě $R=1$ (1 =nejlepší).

Větší pozornost se ubírala ke kalibračním závislostem S. Kalibrační závislost S se prováděly na více standardech než u předchozích prvků, z důvodu co nejpřesnějšího měření spektrometru. Kalibrační závislosti byly sestaveny několika kombinacemi kalibračních standardů a kalibračních metod. Byly použity kalibrační metody TurbaQuantLiquid a Cl-Low S. Nejhorších výsledků dosáhla kalibrační závislost tvořená standardy č. 17-19, která byla kalibrována metodou TurboQuantLiquids. Hodnota spolehlivosti R u této závislosti dosáhla hodnoty 0,8184. Důvodem takto nízkého čísla spolehlivosti R byly velké rozdíly v jednotlivých kalibracích. Nejlépe dopadla kalibrační závislost tvořená standardy č. 1-12, ovšem kalibrovanými pouze metodou Cl-Low S. Tady byla hodnota spolehlivosti R rovna 0,9997. Celkově lze říci, že vytvořením těchto kalibračních závislostí bylo dosaženo zlepšení přesnosti měření. V dalším kroku bylo provedeno praktické ověření kalibračních závislostí S na stanovení množství S ve vzorcích motorové nafty.

Na pěti vzorcích motorové nafty, odebrané z běžných řetězců čerpacích stanic, bylo provedeno měření na zjištění obsahu S na základě předem vytvořených kalibračních závislostí. Vzorky byly označeny č. 1 až 5 z důvodu nezveřejnění názvů čerpacích stanic. Měřením bylo stanoveno množství síry ve vzorcích č. 1 až 5 v rozmezí od 7,9 ppm S do 14,5 ppm S. Nejlépe dopadl vzorek motorové nafty č. 1, nejhůře pak vzorek č. 4. Podle ČSN EN 590 je povoleno množství S v motorové naftě do 10 ppm. Této normě vyhovují čtyři vzorky, nevyhovuje jeden.

Seznam použité literatury

- [1] FUKÁTKO, T. *Detekce a měření různých druhů záření*, BEN – technická literatura Praha, 2007
- [2] KRAUS, I. *Úvod do strukturní rentgenografie*, ACADEMIA, 1985
- [3] JECH, Č. *Interakce energetických atomů v pevných látkách*, ACADEMIA, 1970
- [4] KUSALA, Jaroslav. *Rentgenové záření: Součást vzdělávacího programu SVĚT ENERGIE* [online].
<<https://www.cez.cz/edee/content/microsites/rtg/rtg.htm>>
- [5] GOGOLKOVÁ, K. *Rentgenová fluorescenční analýza*, Zlín, UTB Zlín, 65 s., 2009
- [6] ZÝKA, J. a kolektiv. *Analytická příručka*, 2 SNTL, 1980
- [7] COMPTON, A., ALLISON, S. *X-Rays in Theory and Experiment*. N.Y., 1935
- [8] <<https://web.vscht.cz/~koplikr/Atomová%20%20spektrometrie.pdf>>
- [9] HELÁN, V. *Rentgenová spektrometrie, Sborník přednášek z kurzu 2* (upravené a doplněné vydání), 2 THETA Český Těšín, 2005
- [10] TILGYESSY, J., HAVRÁNEK, E., DEJMKOVÁ, E. *Radionuclide X-Ray fluorescence analysis with environmental applications*, Elsevier, 1990, ISBN 0444-98837-8
- [11] HELEBRANT, F., ZIEGLER, J. a D. MARASOVÁ. *Technická diagnostika a spolehlivost I – Tribodiagnostika*. 1. vydání, Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2001, 158 s. ISBN 80-7078-883-6.
- [12] SCZEREK, M a M. WISNIEWSKI. *Tribologie, Tribotechnika*. Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji Radom, 2000. 727 s. ISBN 83-7204-199-7.
- [13] PEŤKOVÁ, V. a J. STOPKA. *Tribotechnika v teórii a praxi*. Košice: Vienaľa pre TU v Košiciach, Strojnícka fakulta, 2012. 366 s. Edícia vedeckej a odbornej literatúry. ISBN 978-80-8126-057-5.
- [14] JANDERA, P. *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů. Díl B, Molekulová spektroskopie v organické analýze*. Vyd. 2. Pardubice: Universita Pardubice, 2006. 288 s. ISBN 80-7194-906-X.

- [15] SHACKLEY, M. S. *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF)*, University of California, Berkeley, USA, 2018
- [16] JENKINS, R. *X-Ray Fluorescence Spectrometry, 2nd Edition*, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, 232 p., 1999